Série A, nº 3998
Nº d'ordre : 4849

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN TRANCHANT

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques des poudres.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 décembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE..... *Président.*
CHAMPETIER... } *Examinateurs.*
PANNETIER.... }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1963

Série A, n° 3998
N° d'ordre : 4849

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN TRANCHANT

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques des poudres.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 décembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE..... *Président,*
CHAMPETIER... } *Examinateurs.*
PANNETIER.... }

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallographie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB.....	T	Physique du globe.
COUSIN (M[lle]).....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
DRACH.....	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentation.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS.....	T	Recherches physiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique enseignement.
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN.....	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
CAUCHOIS (M[lle]).....	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER.....	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.
JUNG.....	T	Pétrographie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART.....	T	Minéralogie et cristallographie.
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (Optique).
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des solides (Orsay).
JOST.....	T	Physiologie comparée.
FORTET.....	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation (Technique aéronautique).
BRELOT.....	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT.....	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD.....	T	Botanique.
LE BRETON (M[lle]).....	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM.....	T	Mathématiques générales.
LELONG.....	T	Applications de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS.....	T	Anatomie et histologie comparées.
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT.....	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMAN.....	T	Astrophysique.
TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.

Tonnelat (M^me^)	T	Physique théorique.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P. C.).
Souchay	T	Chimie générale.
Aigrain	T	Électrotechnique générale.
Brusset	T	Chimie systématique.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Chaix (M^me^)	T	Chimie biologique.
Hurel-Py (M^me^)		Biologie végétale (P. C.B.).
Piaux	T	Chimie (M.P.C.).
Brun	T	Mécanique théorique des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Dubreil (M^me^)	T	Mathématiques (Agrégation).
Lelong (M^me^)	T	Mathématiques (E.N. S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique électricité.
J.-E. Dubois	T	Chimie organique.
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Électricité (Orsay).
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser	T	Physiologie comparée.
Camus	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.)
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et cristallographie.
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
Noirot	T	Évolution des êtres organiques.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et radioactivité.
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique.
Ville	T	Économétrie.
Willemart	T	Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet	T	Biologie végétale S.P. C.N. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Josien (M^lle^)	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Albe-Fessard (M^me^)	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Études des moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie animale (S.P. C.N.) [Orsay].
Magat		Physico-chimie radioéléments.
Quintin (M^lle^)	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.) [Orsay].
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) [Orsay].
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
L. Michel		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Couture (M^me^)	T	Thermodynamique et mécanique physique
Ellenberger	T	Géologie appliquée sur le terrain.
Franc		Biologie animale (P. C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C. B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P. C.N.).
Blamont	T	Géophysique ionosphère.
Bourreau		Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Freon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Fourcroy (M^lle^)		Biologie végétale (S.P. C.N.).
Choquet - Bruhat (M^me^).	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Veil (M^lle^)		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe		Métallurgie des métaux nucléaires.
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques (M.P. C.) [Orsay].
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie physique et géologie dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Corabœuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C. B.).
J. Jullien		Chimie (P.C.B.).

MALGRANGE.....	T	Technique mathématique de la physique.
OLIVIER.....		Anthropologie.
NOZERAN.....	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE.....		Physique (E.N.S.) [Orsay].
CHEVAUGEON.....	T	Botanique (Orsay).
KAHANE.....	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL.....	T	Mathématiques (E.N.S. féminines).
KOURGANOFF.....	T	Astronomie (Orsay).
THIRY.....	T	Mécanique céleste.

Secrétaire général..... R. POULLAIN

À MA FAMILLE,

À MES AMIS,

Au Service des Poudres.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538112_0022

Cette thèse représente les résultats d'un travail de plusieurs années au Laboratoire Central des Poudres. Je remercie en premier lieu les directeurs successifs du Service des Poudres, MM. les ingénieurs généraux FLEURY et TAVERNIER, qui m'ont autorisé à valoriser ces recherches au titre universitaire. Je remercie également MM. les ingénieurs généraux FAUVEAU et CORBU, directeurs du Laboratoire Central des Poudres, pour la bienveillance dont ils ont fait preuve à mon égard, et l'intérêt qu'ils ont toujours manifesté pour ce travail.

J'adresse toute ma reconnaissance à M. le professeur PANNETIER, qui a bien voulu mettre en forme tout ceci, et qui m'a aidé par ses excellents conseils.

Je suis redevable de façon considérable à beaucoup de mes collèges du service des poudres, qui ont participé de façon souvent active à une partie des études citées ici. C'est le cas en particulier des ingénieurs en chef DALBERT et BRISSAUD et de l'ingénieur chimiste en chef DESSEIGNE. Le pharmacien-chimiste BRUN a contribué à l'étude de l'évolution des poudres par vieillissement accéléré, et il trouvera ici toute l'expression de mon amitié.

Enfin, je n'oublierai certes pas mes collaborateurs directs, en premier lieu Mlle Lise MARVILLET, qui pourrait revendiquer une bonne partie des études analytiques et qui m'a continuellement encouragé à poursuivre ces travaux, M. Michel MOREAU, dont la patience inépuisable a eu raison des innombrables calculs de la spectrométrie de masse, et tout le personnel de mon laboratoire, en particulier Mme ROY, Mlle PRÉVOST, MM. HARTMANN et MONET, qui ont effectué avec beaucoup de conscience les analyses nécessaires.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE

DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES

SOMMAIRE

PAGES

INTRODUCTION.

Bref historique de la fabrication des poudres 11
Composition des poudres modernes classiques 12

I. LA NOTION DE STABILITÉ CHIMIQUE DES POUDRES.

I-1. Instabilité des poudres, ou décomposition thermique lente des esters nitriques 13
I-2. État actuel des connaissances sur la décomposition des esters nitriques 14
I-3. Les épreuves de mesure de la stabilité des poudres 17
I-4. Les stabilisants des poudres, leur mode d'action, leurs dérivés 19
I-5. Orientation des études actuelles sur la stabilité des poudres 22
Plan du travail.

II. ÉTUDES ANALYTIQUES CONCERNANT LA DÉCOMPOSITION DES POUDRES.

II-1. Analyse des poudres. Études sur leurs constituants.

II-1-1. Dosage de l'azote nitrique 25
II-1-2. Dosage de l'azote nitré et du mélange nitrique nitré 30
II-1-3. Dosage de l'humidité. Méthode de K. FISCHER 32
II-1-4. Dosage des stabilisants 35
II-1-5. Dosage des plastifiants 40
II-1-6. Analyses calorimétriques 42

II-2. Analyse des gaz de décomposition des esters nitriques et des poudres :

II-2-1. Généralités 43
II-2-2. Spectrométrie de masse 43
II-2-3. Chromatographie en phase gazeuse 45

III. ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE DIVERSES POUDRES PAR VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ.

III-1. Conception générale de l'étude 49
III-2. Matériel utilisé 49
III-3. Présentation des essais. Echantillons étudiés 50
III-4. Épreuves effectuées 51
III-5. Résultats. Enseignements apportés sur les épreuves effectuées 52
III-6. Enseignements sur la cinétique de décomposition des poudres 55
III-7. Présentation des essais : évolution gazeuse par chauffage sous vide 59
III-8. Conclusions. Épreuves apportant des renseignements sur la stabilité des poudres .. 64

IV. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES ESTERS NITRIQUES.

IV-1. Évolution globale d'esters nitriques. Influence de certains corps..... 65
IV-2. Nature des gaz dégagés par chauffage sous vide des esters nitriques..... 71
IV-3. De l'influence de la position des fonctions esters sur la décomposition des esters nitriques..... 80
IV-4. Perspectives ouvertes par ces études 90

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

INTRODUCTION

Les poudres et les explosifs font partie par leur nature des produits chimiques. Pourtant leurs particularités en font une catégorie très spéciale, peu connue de la grande masse des chimistes, souvent à peine citée dans les manuels classiques.

Nous pensons donc qu'il n'est pas inutile de rappeler quelques-unes des notions essentielles de la chimie des poudres et des explosifs en tête de ce travail qui leur est uniquement consacré.

BREF HISTORIQUE DE LA FABRICATION DES POUDRES

Si l'on en croit les relations des voyageurs, les poudres remontent à une haute antiquité puisque les Chinois utilisaient déjà de la poudre noire quelque 2.000 ans avant Jésus-Christ, et puisque les Grecs se servaient de « feux grégeois » pour incendier les navires qui assaillaient leurs ports. L'usage s'en était perdu pendant un temps, mais la tradition veut que la poudre ait été découverte à nouveau sur notre continent par le moine Berthold Schwartz au début du XIV^e^ siècle et que les premiers canons utilisés sur un champ de bataille l'ait été par les Anglais à Crécy, en 1346.

Il ne s'agissait alors que de poudre noire, c'est-à-dire d'un mélange de soufre, charbon et salpêtre, approximativement 10-12-78 parties respectivement, granulé de façon plus ou moins grossière, et dont l'usage s'est perpétué jusqu'à nos jours, de façon presque exclusive jusqu'en 1870 environ, et encore actuellement pour certains emplois particuliers.

Cependant cette poudre présentait un certain nombre de désavantages, comme celui de faire de la fumée, de brûler un peu trop vivement, etc., et le tournant majeur de la chimie des poudres fut la découverte des poudres à base de nitrocellulose (poudres B) faite par Vieille en 1884. Ces poudres sont d'une texture telle qu'elles brûlent suivant des couches parallèles, sans émettre de fumées notables, avec une possibilité très grande de réglage des vitesses de combustion.

Parallèlement Sobrero, en 1847, découvrait la nitroglycérine, explosif très brisant, très puissant, dangereux en lui-même par sa sensibilité au choc, mais que l'on utilisa très vite de façon intensive en l'incorporant, soit à des silices fossiles ou Kieselguhrs (dynamites), soit à des nitrocelluloses (dynamites-gommes) avec, pour certaines proportions de ces dernières, la possibilité de préparer des poudres, par laminage et extrusion par exemple, beaucoup plus vives et puissantes que les poudres à la nitrocellulose seule.

Puis ce furent les recherches intensives des deux guerres mondiales qui aboutirent à la mise au point d'un grand nombre de formules nouvelles d'explosifs ou de poudres qui, à présent, ne contiennent plus toutes de la nitrocellulose.

Rappelons les définitions capitales : un explosif est un composé ou un mélange capable de se transformer chimiquement en donnant lieu au dégagement rapide d'une grande quantité de gaz à haute température (49).

Lorsque la vitesse de transformation en gaz est relativement modérée, prenant

l'allure d'une combustion, il s'agit d'une *poudre*, dont le rôle est la *propulsion* d'un projectile; quand l'allure de la décomposition est extrêmement élevée, la production de gaz est si rapide qu'elle crée, par l'augmentation de volume résultante, une onde de choc, définissant un *explosif*, dont le rôle essentiel est la *rupture*. A titre d'exemple, nous voyons que la nitroglycérine est un explosif en elle-même, mais laminée avec de la nitrocellulose elle donne une poudre.

Dans ce mémoire nous nous occuperons essentiellement des poudres, ne traitant des esters nitriques liquides que dans leurs applications pour constituer des formules de poudres.

COMPOSITION DES POUDRES MODERNES CLASSIQUES

Il existe deux grands types de poudres : les poudres à simple base, dont le seul ester nitrique est la nitrocellulose, et les poudres à double base, qui comprennent de la nitrocellulose et un ester nitrique très oxygéné incorporé, tel que la nitroglycérine. On désigne quelquefois sous le nom de poudres à triple base celles qui contiennent en outre une proportion importante d'un dérivé nitré comme la nitroguanidine.

Nous ne citerons pas ici les poudres sans nitrocellulose, et, pour l'intelligence du texte nous donnerons quelques formules indicatives des types cités plus haut.

a. *Poudres à simple base.*

Nitrocellulose (plus ou moins nitrée)	99 %
Stabilisant (diphénylamine)	1 %
Dissolvant résiduel (alcool-éther)	0,4 % environ

ou encore :

Nitrocellulose	89 %
Stabilisant	1 %
Dérivé nitré (dinitrotoluène)	10 %
Dissolvant résiduel	0,4 %

b. *Poudres à double base* (appelées SD : sans dissolvant).

Nitrocellulose (taux d'azote : 12 %)	66 %
Nitroglycérine	25 %
Stabilisant-gélatinisant (centralite)	9 %

ou :

Nitrocellulose	60 %
Nitroglycérine	33 %
Plastifiant (ester phtalique-uréthanne)	5 %
Stabilisant (centralite)	2 %

avec souvent des additifs : antilueurs, graphite, etc.

La fabrication de ces poudres pose donc des problèmes analytiques importants, car les proportions de certains des constituants sont critiques pour obtenir des performances intéressantes, et, d'autre part, des problèmes de stabilité chimique, mécanique et balistique. Nous ne traiterons ici que des problèmes de stabilité chimique, et le chapitre suivant va être consacré au développement de cette question.

I. LA NOTION DE STABILITÉ CHIMIQUE DES POUDRES

I-1. Instabilité des poudres, ou décomposition thermique lente des esters nitriques

Les esters nitriques contenus dans les poudres classiques, que ce soit la nitrocellulose ou la nitroglycérine ou l'un des esters nitriques liquides utilisés pour remplacer cette dernière, ne sont pas stables à la température ordinaire. Ils se décomposent lentement, suivant une réaction exothermique. Il se dégage des gaz parmi lesquels figurent des oxydes d'azote, dont le bioxyde d'azote NO, qui par action sur l'air donne naissance à du peroxyde d'azote NO_2.

Ce phénomène présente une grande importance pour toute la chimie des poudres et joue un grand rôle dans l'élaboration des formules nouvelles et dans les dispositions à prendre pour leur utilisation. En effet, la décomposition thermique lente des esters nitriques permet de définir la poudre comme ayant une « vie » déterminée, au-delà de laquelle ses propriétés ne seront plus suffisamment proches des propriétés de départ pour le but cherché, et aussi au-delà de laquelle il peut être dangereux de la conserver dans les magasins d'approvisionnement. Car si la décomposition de l'ester seul, surtout en couche mince, ne se traduit que par une variation de ses propriétés, et, notamment un abaissement du taux d'azote nitrique, la réaction exothermique se produisant dans une poudre peut avoir des conséquences beaucoup plus graves par le fait que les milieux plastiques des poudres sont mauvais conducteurs de la chaleur; autour d'un point de décomposition à l'intérieur d'un grain ou d'un bloc de poudre il peut donc y avoir accumulation de chaleur, laquelle ne manque pas d'accélérer la réaction elle-même, et ainsi de suite. Il peut aussi y avoir accumulation de peroxyde d'azote, lequel est connu comme autocatalyseur de sa réaction de formation. Bref, le phénomène peut s'accélérer de façon telle que la quantité de chaleur dégagée soit suffisante pour atteindre la température d'inflammation de la poudre.

Il est donc très important de pouvoir définir la durée de vie utile d'une poudre, c'est-à-dire le temps pendant lequel on pourra la conserver dans un magasin de stockage normal sans que son utilisation ne perturbe la marche des engins à laquelle elle est destinée, ni qu'il y ait un risque d'inflammation spontanée.

Cette détermination de la durée de vie doit se faire sur toute poudre neuve, par exemple sur de nouvelles formules de composition. Il n'est pas possible évidemment d'attendre plusieurs années avant de mettre en fabrication ces nouvelles formules afin de savoir si elles résisteront à l'épreuve du temps. Il faut donc faire appel soit aux connaissances théoriques sur la décomposition des esters nitriques qui y sont introduits, soit aux résultats d'épreuves dites « de stabilité » que l'on y applique et dont l'expérience, plus ou moins empirique jusqu'à ce jour, a permis de fixer les relations avec la durée de vie à température ordinaire.

I-2. État actuel des connaissances sur la décomposition des esters nitriques

I-2-1. Le problème de la décomposition thermique des esters nitriques est posé depuis longtemps. Il a fait l'objet de nombreuses études, mais il n'est toujours pas résolu, et ceci pour plusieurs raisons :

— tout d'abord la complexité des réactions de décomposition est grande; dans la plupart des cas il semble bien que des réactions de plusieurs ordres se superposent, notamment pour des esters nitriques comme la nitroglycérine dont deux fonctions proviennent de la nitration d'alcools primaires et la troisième de la nitration d'un alcool secondaire; il y a peut être aussi intervention de réactions secondaires provenant de l'action des produits de décomposition d'une fonction ester de la chaîne sur une autre placée dans des conditions différentes, etc.;

— la décomposition aux températures élevées, en particulier aux températures d'inflammation, est relativement bien connue; les expériences qui en rendent compte sont courtes et assez faciles à concevoir et à renouveler. Par contre, la décomposition aux basses températures est très lente et son étude est fastidieuse; de plus, la nécessité d'accélérer quelque peu les réactions par élévation de température apporte la quasi-certitude de variations dans leur ordre ou de variations dans les rapports des réactions des différents ordres (6), ce qui impose d'étudier les mécanismes à différentes températures afin d'extrapoler avec moins de risques aux températures ordinaires;

— on ne dispose d'appareils et de méthodes analytiques suffisants pour de telles études que depuis peu de temps. En effet, l'étude du mécanisme des réactions comporte une analyse de mélanges gazeux très complexes et dont on ne possède en général que de très faibles quantités; l'opération était très longue et peu précise avant que l'on puisse utiliser la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse. Quant à l'analyse des résidus elle suppose l'utilisation de moyens comme la spectrographie infrarouge ou ultraviolet, combinée éventuellement avec la chromatographie liquide-solide ou liquide-liquide, voire même sur papier, toutes techniques de mise au point relativement récente.

I-2-2. On trouve une importante compilation des études sur la décomposition des esters nitriques dans le livre « Les substances explosives » de Andreev (3). Après des considérations théoriques sur les mécanismes des réactions chimiques lentes ou à accélération spontanée (explosion thermique, explosion autocatalytique ou explosion en chaîne), il énumère les travaux effectués sur la transformation thermique lente de substances comme les nitrates de méthyle et d'éthyle, la nitroglycérine, la nitrocellulose, et il conclut par des lois générales pour les substances explosives.

Nous passerons brièvement en revue les principaux résultats exposés dans ce livre ou dans d'autres articles qui n'y sont pas cités :

I-2-2-1. Les nitrates de méthyle (CH_3ONO_2) et d'éthyle ($CH_3CH_2ONO_2$) ont été étudiés pour leur décomposition en phase vapeur, entre 210 et 320 °C sous 5-15 mm Hg pour le premier (25) et entre 161 et 201 °C sous basse pression pour le second (26). Cependant si la décomposition du nitrate de méthyle n'a été suivie que par la méthode manométrique, celle du nitrate d'éthyle a fait l'objet d'études plus approfondies, avec analyse des gaz dégagés.

Il a été supposé que le nitrate de méthyle donne lieu à des réactions relativement simples :

$$CH_3ONO_2 \longrightarrow CH_3O + NO_2 \quad .$$

avec :

$$CH_3O + CH_3ONO_2 \longrightarrow CH_2O + CH_3OH + NO_2.$$

Par contre, celle du nitrate d'éthyle serait plus complexe, avec les étapes suivantes :

$$CH_3CH_2ONO_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2O + NO_2$$
$$CH_3CH_2O \longrightarrow CH_3 + CH_2O$$
$$2CH_2O + 3NO_2 \longrightarrow 3NO + 2H_2O + CO + CO_2$$
$$2CH_3 + 7NO_2 \longrightarrow 7NO + 3H_2O + 2CO_2$$
$$CH_3CH_2O + NO \longrightarrow CH_3CH_2ONO.$$

Toutes ces équations résultent d'expériences faites par introduction de certains des éléments ci-dessus et étude de leur influence sur les produits de décomposition du nitrate d'éthyle.

Malgré la complexité de ces réactions, en se plaçant dans certaines conditions, les auteurs ont pu calculer une énergie d'activation pour la transformation du nitrate d'éthyle. Elle serait 41 230 cal/mole, dans les limites de température indiquées. De même, on trouve 39 500 cal/mole pour le nitrate de méthyle entre 212 et 239 °C.

I-2-2-2. La nitroglycérine (CH_2ONO_2 — $CHONO_2$ — CH_2ONO_2) a fait l'objet de nombreux travaux, en raison de l'importance de cet ester dans la chimie des poudres.

En général, l'évolution du produit a été suivie par la méthode manométrique, c'est-à-dire en notant les variations de la pression des gaz dégagés à l'aide d'un appareil approprié. C'est le cas de Phillips (36), Maourine (28), qui travaille entre 140° et 160 °C, Glaskov (14) entre 100° et 125 °C, Svetlov (47) à 100°, et aussi Roguinski (39), à 150-180 °C, qui toutefois a muni son appareil d'un dispositif empêchant la distillation de la nitroglycérine et maintenant une pression constante au-dessus de celle-ci. Loukine (27) et Alexandrovitch (2) avec l'appareil de Roguinski ont étudié l'influence de l'autoaccélération de la réaction. Robertson (38), travaillant entre 90° et 135 °C, opérait un balayage continu à l'aide de gaz carbonique des gaz formés et dosait le peroxyde d'azote formé, alors que Krastins (21), à 140° – 160 °C, sous vide ou avec balayage d'azote, suivait la disparition des groupes nitrates par spectrographie infrarouge, ce qui est également la méthode de Lévy (25).

Les résultats obtenus par ces divers auteurs sont quelque peu contradictoires, mais il ressort quelques points précis à ces températures :

a. La décomposition de la nitroglycérine semble obéir à une loi monomoléculaire du type :

$$\frac{1}{t} \log \frac{p\infty}{p\infty - p_t} = \text{Cte};$$

b. Le caractère autoaccélérateur de la décomposition a été mis en évidence;

c. L'énergie d'activation de la réaction, est de l'ordre de 40 000 cal/mole vers 100°, et s'élève jusqu'à 50 000 cal/mole vers 200°;

d. Les impuretés peuvent avoir une grande influence accélératrice de la réaction, peut-être par hydrolyse rapide au départ, avec formation d'acides agissant comme catalyseurs;

e. La décomposition de la vapeur de nitroglycérine pourrait procéder comme suit :

$$2C_3H_5(NO_3)_3 \longrightarrow 4H_2CO + 2HCO + 6NO_2$$
$$2HCO + 1{,}8NO_2 \longrightarrow 1{,}2CO + 0{,}8CO_2 + 1{,}8NO + H_2O$$
$$3H_2CO + 4{,}2NO_2 \longrightarrow 1{,}8CO + 1{,}2CO_2 + 4{,}2NO + 3H_2O$$
$$\overline{2C_3H_5(NO_3)_3 \longrightarrow 3CO + 2CO_2 + 6NO + 4H_2O + H_2CO}$$

Il convient tout particulièrement de retenir de ces mécanismes proposés, aussi bien pour les nitrates de méthyle et d'éthyle que pour la nitroglycérine (et Krastins a effectué des vérifications à l'aide de dinitrate d'éthylèneglycol) que le stade primaire de la décomposition est la formation d'un aldéhyde, à la suite de quoi se greffent des réactions d'hydrolyse dont les produits peuvent considérablement accélérer la vitesse de décomposition mesurée au départ.

Retenons, encore une fois, que tout ceci peut être différent aux températures ordinaires, et Krastins signale dans cet esprit une différence sensible entre l'énergie d'activation de la réaction de la nitroglycérine en phase vapeur et celle de la réaction en phase liquide.

I-2-2-3. La nitrocellulose ($C_6H_{10-n}O_{5-n}[ONO_2]_n$ avec $n = 3$) a été aussi très étudiée; c'est la matière de base de presque toutes les poudres. Mais la complexité des réactions est encore plus grande que pour la nitroglycérine et aucune équation n'est proposée.

On sait que la décomposition est du type autoaccélératrice, en particulier par NO_3H et NO_2, d'après les travaux de Wilcox (51) et de Samsonov (41), mais qu'il se forme aussi des autocatalyseurs non volatils, d'après Will (52), cependant que Goujon (15) a établi l'influence de la dimension des particules de nitrocellulose, que Schmidt (43) montre que la vitesse de décomposition décroît si on la chauffe sous une couche de liquide, et que Mittasch (31) indique le retard apporté par des corps poreux.

Là encore beaucoup d'auteurs ont utilisé une méthode manométrique, sous vide comme Samsonov (41), ou bien un procédé avec balayage de gaz inerte, comme Will. Mais des travaux plus récents ont utilisé des techniques modernes, tels que Gelernter (13) ou Schafizadeh (42) qui étudient la décomposition de nitrocelluloses à azote ou à carbone marqué, alors que Phillips (36) étudie l'évolution de films par spectrographie infrarouge et gravimétrie, ce qui est le cas aussi de Watanabe (50) qui, entre 80 et 120 °C, mesure la perte de poids, les variations d'acidité et de viscosité spécifique de films également. Un peu en dehors se situent Wolfrom, Frazer et leurs collaborateurs (53, 54) se plaçant aux conditions d'inflammation sous une pression de 2 à 3 mm, ce qui fournit des résidus différents de ceux que l'on obtient sous pression plus élevée.

Là encore il semble que l'on ait formation d'aldéhydes et de glyoxal et aussi d'acide formique, les nitrates les moins stables étant en deuxième et troisième positions sur le glucose.

L'énergie d'activation paraît varier assez considérablement avec la température et avec le taux d'azote du produit initial : 27 000 cal/mole entre 80° et 120 °C pour un taux d'azote de 11,8 p. 100 (Watanabe); 50 000 cal/mole vers 160 °C pour un taux d'azote de 13,0 p. 100 [Roguinski (40)]. Le facteur de fréquence B est de l'ordre de 10^{20}, alors que le coefficient de température de la vitesse de décomposition sous courant de gaz inerte est 3,6 à 4 par 10°.

I-2-3. Il est évident qu'aucun des résultats d'études ci-dessus, si importants soient-ils, ne permet de résoudre le problème posé, et qu'ils ne constituent qu'une approche à la connaissance de la décomposition des esters nitriques, en particulier aux températures ordinaires.

I-3. Les épreuves de mesure de la stabilité des poudres

I-3-1. Le grand nombre d'épreuves de mesure de la stabilité des poudres utilisées dans les divers pays est une preuve en soi du fait qu'aucune d'entre elles ne réunit toutes les conditions que l'on souhaiterait leur voir, c'est-à-dire fidélité, précision, rapidité, sûreté. Nous les classerons en premier lieu en deux grands groupes : les épreuves de contrôle de la stabilité « actuelle » soit sur les poudres neuves, soit sur les poudres au stockage, et les épreuves dites de « conservation » par lesquelles on cherche à apprécier la durée de vie prévisible de telle ou telle formule. Ces deux groupes sont basés sur les mêmes principes généraux, mais les premières épreuves doivent être courtes, aptes à l'exécution en série par un personnel peu qualifié, les secondes sont au contraire des épreuves d'étude pour lesquelles ces impératifs jouent moins. La grosse difficulté est de relier les résultats des unes avec les résultats des autres et en fin de compte avec la durée de vie de la poudre, ou de l'ester nitrique, aux températures ordinaires. Nous subdiviserons ensuite en deux catégories, suivant la conception de la mesure effectuée.

I-3-2. *Épreuves avec mesure du volume gazeux dégagé.*

Une grande partie des épreuves actuellement utilisées est en réalité une mesure, par un procédé plus ou moins détourné, du volume des gaz dégagés par la poudre étuvée à une certaine température, ou du volume de l'un ou de plusieurs parmi ces gaz. Ainsi sont les épreuves suivantes :

I-3-2-1. *Contrôle de stabilité.*

Épreuve dite « d'Abel » à 65° ou à 80 °C, effectuée sur les nitrocelluloses et les esters nitriques autres, et quelquefois sur les poudres. On mesure le temps nécessaire au virage d'un papier iodo-amidonné calibré. Chauffage en tube calibré fermé (durée 15 à 25 mn).

Épreuve de Vieille à 90° ou à 108,5 °C, appliquée respectivement aux poudres à double et à simple base, et également aux nitrocelluloses, mais dans des conditions un peu différentes. En tube semi-étanche (voir § III-2) on mesure le temps de virage d'un papier de tournesol étalonné, en un seul étuvage pour les nitrocelluloses (durée 5 à 7 h environ); ou par des étuvages séparés par des aérations, pour les poudres (durée 70 h environ).

Épreuve au violet de méthyle à 120° ou à 134,5 °C suivant qu'il s'agit d'une poudre à double ou à simple base. Le papier indicateur est ici imprégné de violet de

méthyle et acétate de rosaniline (durée 40 mn). Une variante, dite violet de méthyle « V 2,5 », utilise un réactif sans acétate de rosaniline, et l'épreuve, qui de toutes façons s'effectue en tube ouvert, se fait à 90 °C (durée 5 à 6 h).

Épreuve de Bergmann-Yunk : à 132 °C on étuve la poudre dans un tube pourvu d'une tubulure par laquelle les gaz dégagés passent dans une coupelle contenant de l'eau ou de l'eau oxygénée : on dose ensuite dans ce liquide, par manganimétrie, le bioxyde d'azote NO formé (durée 5 h).

Épreuve dite « Allemande » dans laquelle on chauffe la poudre à 100 °C dans un tube fermé par un bouchon de verre et on mesure le temps nécessaire à l'apparition de vapeurs nitreuses (durée 10 h environ).

Épreuve Simon-Thomas, qui consiste à mesurer la perte de poids d'un échantillon de poudre chauffé en tube ouvert à 80° ou à 100 °C (durée 8 h).

Épreuve Taliani et ses modifications : à 135 °C, on étuve la nitrocellulose sous vide, ou la poudre sous vide, sous azote ou sous oxygénée et l'on mesure le temps nécessaire pour que la pression du gaz dégagé atteigne 100 mm de mercure (durée 1 à 2 h). A noter que l'on commence toujours par étuver le produit une demi-heure en tube ouvert. Voir (22).

Épreuve « Vacuum test » à 110 °C, dans laquelle on étuve la poudre sous vide, dans un tube muni d'un tube manométrique calibré, ce qui permet de mesurer le volume de gaz dégagé après 4 heures de chauffage.

I-3-2-2. *Conservation des poudres.*

Épreuve dite « de surveillance », à 65,5 °C : la poudre est placée à cette température dans des bocaux bouchés émeri, jusqu'à apparition des vapeurs nitreuses. La durée en est très variable suivant les types de poudre; elle peut être supérieure à un an pour des poudres neuves, mais on admet en général qu'il n'y a pas de danger immédiat au stockage quand les vapeurs nitreuses n'apparaissent pas dans les vingt premiers jours. On sait que l'apparition des vapeurs nitreuses coïncide avec la disparition du stabilisant. Le principe de cette épreuve a permis à Gross (17) de tirer une formule de calcul de la durée de vie des poudres, par extrapolation aux températures ordinaires des résultats obtenus entre 65° et 135 °C.

I-3-3. *Autres épreuves.*

Nous citerons maintenant les épreuves basées sur une autre mesure que celle des gaz dégagés, mais au contraire suivant plutôt l'évolution des résidus solides de la décomposition.

I-3-3-1. *Contrôle de stabilité.*

Épreuve du « nombre colorimétrique » : on dissout dans de l'acétone la poudre telle qu'elle est prélevée au stockage, et on compare la coloration obtenue à celle d'un étalon déterminé. Cette épreuve n'est pas applicable à toutes les poudres, elle est surtout utilisée pour les poudres à la nitroguanidine, et quand le chiffre obtenu dépasse une certaine valeur limite on effectue une épreuve de vérification, en l'espèce celle de la mesure du taux de stabilisant résiduel, décrite ci-dessous. La coloration qui se développe est due à la formation des dérivés nitrosés ou nitrés des stabilisants.

Épreuve « Hansen » dans laquelle on chauffe la poudre à 110 °C, puis on verse de l'eau sur la poudre et on mesure le pH de cette eau. En général la poudre est considérée comme « bonne » si le pH est supérieur à 3, donc si elle n'est pas trop acide (durée 8 h). C'est une épreuve de mesure des dérivés nitrés formés.

I-3-3-2. *Contrôle de stabilité ou conservation des poudres.*

Ces méthodes peuvent être appliquées soit au contrôle, soit à l'étude.

Évolution du taux de stabilisant : excellente méthode d'étude dans laquelle on suit l'abaissement du stabilisant résiduel quand on étuve la poudre à une température déterminée. On peut aussi l'appliquer en contrôle sur un échantillon tel qu'il est prélevé, et on admet souvent qu'une poudre a encore une durée de vie convenable tant qu'elle conserve plus de la moitié du stabilisant initial. Les écueils sont toutefois que la mesure est assez délicate, surtout pour des poudres de formules complexes, et ne peut être effectuée que par du personnel qualifié, et aussi que l'épreuve est sévère en ce sens qu'elle ne tient pas compte de certains dérivés de nitration des stabilisants, quelquefois au moins aussi efficaces que le produit de départ lui-même (voir paragraphe Stabilisants, ci-dessous).

Évolution de la viscosité de la poudre : là encore on peut mesurer l'abaissement de viscosité d'une solution de la poudre dans un solvant approprié, après des étuvages plus ou moins prolongés, mais on peut aussi mesurer la viscosité résiduelle d'un échantillon au stockage. L'abaissement de viscosité est dû en grande partie à la dégradation de la nitrocellulose par rupture des chaînes au cours de la conservation.

I-3-3-3. *Conservation des poudres.*

Épreuve de dénitration : trop longue pour un contrôle, elle est bien adaptée à l'étude d'une formule nouvelle, car elle consiste à étuver la poudre à 90 °C et, sur des prélèvements périodiques, de déterminer la courbe d'abaissement du taux d'azote nitrique de la nitrocellulose, séparée par extraction des autres constituants. L'expérience a montré la valeur de cette épreuve et nous verrons plus loin (§ III-5-2) comment elle se relie à certaines autres et à la durée de vie aux températures de stockage.

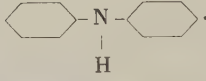
I-3-4. Dans un chapitre ultérieur (§ III) nous verrons ce qu'il convient de penser de la validité de chacune des épreuves que nous venons d'énumérer.

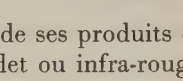
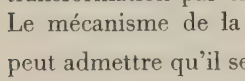
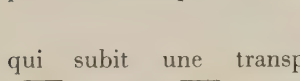
I-4. Les stabilisants des poudres, leur mode d'action et leurs dérivés

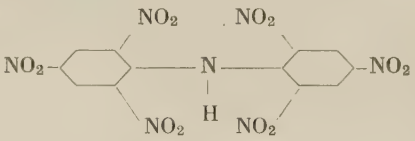
I-4-1. Toutes les études sur la décomposition des esters nitriques que nous avons signalées mentionnent l'influence autoaccélératrice de certains produits de décomposition ou d'hydrolyse, et il convient d'empêcher le plus possible l'action de ces produits en les fixant par des corps que l'on appelle stabilisants. La réaction se réduit ainsi, au moins dans ses grandes lignes, au stade primaire et la poudre se conserve plus longuement. Quand tout le stabilisant est consommé l'effet autoaccélérateur se fait sentir à nouveau, et c'est alors que l'on peut craindre les décompositions brutales et les inflammations.

Les autoaccélérateurs les plus importants étant les oxydes d'azote NO et NO_2, et l'acide nitrique qui peut se former par hydrolyse, les stabilisants sont des corps susceptibles de nitration, par addition pour éviter la formation d'eau, mais qui en même temps ne doivent pas agir par eux-mêmes sur les esters nitriques présents. En général ce sont des produits possédant des noyaux aromatiques et on leur assujettit d'autres conditions, par commodité d'emploi ou par rapport aux propriétés de la poudre terminée, par exemple de ne pas avoir une volatilité élevée à tempéra-

ture ordinaire, d'avoir un point de fusion inférieur à 100 °C si possible, etc. Des études très poussées sur les stabilisants courants ont montré leur évolution au sein de la poudre et identifié les produits formés. Nous ne nommerons que les plus courants.

I-4-2. La diphénylamine  Utilisée presque tout de suite après la mise au point des poudres B par VIEILLE, elle demeure toujours le stabilisant de base des poudres à la nitrocellulose. Fondant à 53 °C, elle présente néanmoins une certaine volatilité, mais négligeable aux températures de stockage.

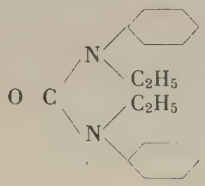
SCHROEDER et ses collaborateurs (44) ont identifié la plupart de ses produits de transformation par chromatographie et spectrographie ultra-violet ou infra-rouge. Le mécanisme de la réaction est assez complexe, mais en première analyse on peut admettre qu'il se forme d'abord la N-nitrosodiphénylamine  , qui subit une transposition par la suite en 2-nitrodiphénylamine  , puis sans doute par l'intermédiaire d'une nitronitrosodiphénylamine fugitive on obtient la 2-4-dinitrodiphénylamine  et ainsi de suite, pour arriver en dernier stade, quand la poudre est très détériorée, à l'hexanitrodiphénylamine



La diphénylamine est donc un accepteur remarquable d'oxydes d'azote et il est évident que la N-nitrosodiphénylamine est encore un stabilisant et également la 2-nitrodiphénylamine puisqu'il reste des sommets disponibles pour la nitration. Ces deux produits sont même souvent considérés comme plus favorables que la diphénylamine elle-même, suffisamment basique pour qu'on ne puisse pas l'utiliser en présence de nitroglycérine qu'elle hydrolyse. Par contre l'introduction des groupes NO ou NO_2 neutralise cette basicité et on utilise souvent la 2-nitrodiphénylamine dans les poudres à double base. Cependant le pouvoir stabilisant des dérivés nitrés de la diphénylamine est vite contrebalancé par l'accroissement d'acidité du produit par ces mêmes groupes NO_2, et l'hexanitrodiphénylamine est un acide fort. Par conséquent la 2-4-dinitrodiphénylamine est le terme ultime qui puisse être considéré comme stabilisant, au-delà de ce degré de nitration il se produit une hydrolyse acide de l'ester nitrique.

Nous verrons plus loin que nous avons pu d'une part vérifier que l'évolution de la N-nitrosodiphénylamine se traduit par une courbe passant par un maximum, et d'autre part utiliser l'exaltation des basicités et acidités de ces divers dérivés nitrés par la dissolution en milieux non aqueux pour mettre au point leur dosage.

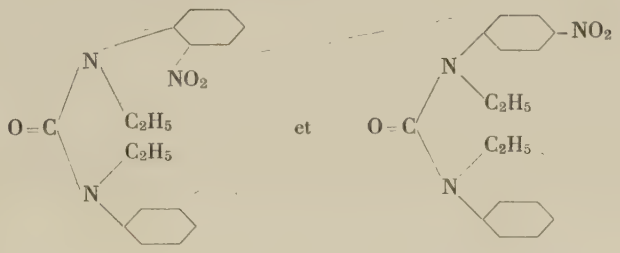
I-4-3. La N,N′-diéthyl-N,N′-diphénylurée, ou Centralite I



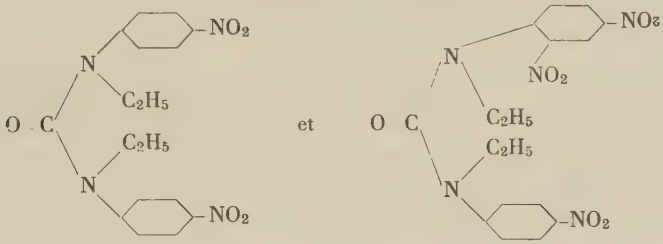
PF 72 °C

Comme beaucoup d'urées substituées ce corps est un excellent gélatinisant des nitrocelluloses, ce qui est favorable à son utilisation dans les poudres puisqu'il en favorise les propriétés mécaniques, en même temps qu'il les stabilise. Comme c'est par ailleurs une substance neutre, sans action sur les esters nitriques eux-mêmes, elle est fort employée pour la fabrication des poudres à double base, pour laquelle on l'a même utilisée pendant longtemps à l'exclusion de tout autre stabilisant.

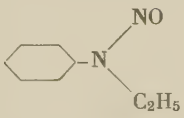
Son pouvoir stabilisant procède d'une série de réactions simultanées avec les oxydes d'azote ou l'acide nitrique, ainsi que l'ont montré PAULING (35) et SCHROEDER (44). Il y a d'une part nitration sur les noyaux aromatiques, avec formation parallèle de 2 et de 4-nitrocentralite, respectivement



puis de 4,4′-dinitrocentralite, suivie de 2,4,4′-trinitrocentralite



d'autre part il se produit une coupure de la molécule, avec nitrosation en N-nitrosoéthylaniline



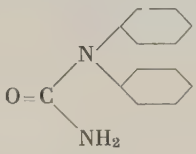
avec ultérieurement formation de nitronitrosoéthylaniline, et peut être ensuite 2,4-nitroéthylaniline, etc.

Par ailleurs il y aurait également une réaction de dééthylation, mais peu importante.

La nature des réactions indiquées et celle des produits formés peuvent expliquer les résultats des études technologiques par lesquelles on a établi que le pouvoir stabilisant de la centralite était inférieur à celui de la diphénylamine : il y a moins de possibilités d'emplacement pour le groupe NO_2 et l'éclatement de la molécule au niveau des liaisons amides n'est pas favorable.

Il n'en demeure pas moins que les poudres stabilisées à la Centralite présentent en général une durée de vie très satisfaisante.

I-4-4. La N,N-diphénylurée, ou Acardite I



PF 189° C

utilisée surtout en Allemagne pendant la deuxième guerre mondiale pour des raisons économiques. Son point de fusion trop élevé est un handicap certain et ne permet pas d'utiliser son pouvoir gélatinisant possible à l'état liquide. C'est néanmoins un bon stabilisant et la présence du groupement NH_2 n'a pas amené de difficultés particulières vis-à-vis des esters nitriques tels que la nitroglycérine.

Ses produits de transformation ont été également étudiés par Schroeder, montrant un mécanisme voisin de celui de la Centralite.

I-4-5. Produit divers : on a pu préconiser d'autres stabilisants, comme le carbazole, les urées substituées plus ou moins dissymétriques (Centralite II, III et IV; Acardites II, III, IV, V), mais aucun n'a jusqu'à présent réellement remplacé la diphénylamine ou la Centralite, à l'exception de la 2-nitrodiphénylamine, citée plus haut.

Notons toutefois que les premières poudres B étaient stabilisées à l'alcool amylique, abandonné ensuite au profit de la diphénylamine.

I-5. Orientation des études actuelles sur la stabilité des poudres Plan du travail

I-5-1. Nous avons noté au passage certains des inconvénients que présentent les méthodes actuelles de mesure de la stabilité ou de la conservation des poudres. Ce sont essentiellement leur manque de liaison avec la conservation aux températures ordinaires de stockage, leur manque de base scientifique solide dû en partie à la complexité des poudres elles-mêmes, alors que l'on n'est déjà pas absolument sûr des réactions de décomposition des constituants eux-mêmes.

La difficulté première qui a toujours freiné l'élan des chercheurs sur ces points est le facteur temps : en effet les études de décomposition des esters nitriques ou des poudres sont d'autant plus longues que l'on cherche davantage à se rapprocher des températures ordinaires afin de modifier le moins possible les réactions. Par exemple il est impossible d'avoir des renseignements vraiment importants sur l'évolution d'une poudre à 60 °C si le vieillissement à cette température n'a pas été

prolongé pendant au moins deux années, avec des analyses effectuées périodiquement sur des échantillons prélevés. Il faut donc beaucoup de patience pour le chercheur, et la certitude qu'aucun événement imprévu ne viendra interrompre l'étuvage si laborieusement poursuivi.

La seconde difficulté est l'absence d'un critère absolu, tel que celui que peut présenter dans une étude d'analyse les essais effectués sur des échantillons synthétiques à taux connu du constituant à doser. Ici il n'y a pas d'étalon de durée de conservation auquel il soit possible de se rapporter. On ne peut qu'extrapoler, en prenant une grande marge de sécurité, les résultats obtenus par vieillissement artificiel, accéléré par élévation de la température. Ce critère absolu pourrait, dans une certaine mesure, être remplacé par la connaissance scientifique des réactions auxquelles sont soumis chacun des constituants. On a vu que de nombreuses études ont été poussées dans ce sens, que des résultats ont déjà été obtenus, malgré l'inconvénient, qui reparaît ici aussi, de la nécessité d'extrapoler aux températures ordinaires pour ne pas être dans l'obligation de faire durer par trop longtemps les expériences.

Cependant beaucoup des études que nous avons énumérées plus haut ne sont que fragmentaires. Elles ne fournissent souvent qu'une courbe globale de la décomposition sans permettre de faire des hypothèses sur les réactions elles-mêmes. Dans les cas où ces réactions ont été établies, elles sont loin d'échapper à toute critique par suite de leur complexité et des difficultés énormes d'analyses qui se sont présentées aux chercheurs. D'autre part elles ne sont peut-être valables que dans les conditions dans lesquelles elles ont été étudiées : température, pression, nature de l'atmosphère au-dessus de l'ester, appareillage, etc. Par ailleurs même si ces réactions sont vraies pour le corps pur étudié, on ne connaît pas l'influence de certaines impuretés, ou de certains produits avec lesquels on mélange ce corps, que ce soient des stabilisants ou non, peut-être des substances actives par elles-mêmes.

Pourtant il est possible d'espérer faire maintenant quelques progrès dans la connaissance scientifique des réactions de décomposition des esters nitriques et des poudres. Ceci grâce à la puissance des méthodes d'analyse dont on dispose depuis peu, notamment en ce qui concerne les analyses de gaz, par l'usage de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse, mais aussi en ce qui concerne les analyses des résidus liquides ou solides de la décomposition pour lesquels on possède tout l'arsenal des méthodes physico-chimiques de spectrographie dans l'infrarouge ou l'ultraviolet, de la chromatographie sur colonne ou sur papier, toutes méthodes susceptibles de découvrir des traces, ou encore de l'analyse par volumétrie en milieux non aqueux qui a étendu de façon considérable les possibilités de l'acidimétrie et de l'alcalimétrie, et pour tous ces procédés on a à présent les facilités des techniques d'enregistrement des variations, voire même des réductions automatiques de sensibilité ou autres facteurs, qui permettent de suivre commodément des opérations de très longue durée.

I-5-2. Afin d'aborder de façon rigoureuse et systématique les problèmes pratiques de la conservation et de l'étude des méthodes de mesure de la stabilité des poudres, et l'étude scientifique de base de la décomposition des esters nitriques, nous avons été contraints d'effectuer la mise au point, avec le plus de précision possible, d'un grand nombre de méthodes d'analyse, soit des constituants des poudres dont il convient de suivre l'évolution, soit des produits de décomposition.

Nous nous sommes largement servis pour tous ces procédés des appareils ou méthodes modernes cités dans le paragraphe précédent.

La description des modes opératoires analytiques mis au point dans le but de faciliter l'étude de la conservation des poudres ou de la décomposition des esters nitriques fera donc l'objet de la première partie des travaux reportés ici.

I-5-3. La deuxième partie décrira les études se rapportant aux poudres elles-mêmes et aux méthodes que l'on peut utiliser pour mesurer leur stabilité, avec des comparaisons de ces méthodes entre elles, leur lien avec l'évolution constatée de la poudre, l'opportunité qui semble se dégager de choisir l'une plutôt que l'autre dans les divers cas, et les enseignements que nous avons pu tirer de tous ces essais sur les lois de conservation et sur les mécanismes de décomposition de ces mélanges complexes que sont les poudres actuelles.

I-5-4. La troisième partie, enfin, sera une contribution à l'étude de base de la décomposition des esters nitriques, étude que nous comptons poursuivre bien au-delà des résultats signalés, en faisant varier systématiquement tous les facteurs importants que nous indiquerons au fur et à mesure. Comme premier point, et ce sera l'objet du travail décrit ici, nous essaierons de tirer des relations entre les produits de décomposition de plusieurs esters nitriques et la nature ou la distance des liaisons chimiques existant dans la molécule, ceci à une température et dans des conditions d'essais bien déterminées.

I-5-5. Ainsi que les auteurs que nous avons cités plus haut, nous ne pensons donc pas apporter aussi vite une solution définitive aux problèmes posés, mais contribuer à la connaissance de phénomènes d'une complexité extraordinaire.

II. ÉTUDES ANALYTIQUES CONCERNANT LA DÉCOMPOSITION DES POUDRES

II-1. Analyse des poudres. — Études sur leurs constituants

L'étude de la décomposition des poudres exige, nous l'avons montré au chapitre précédent, de suivre l'évolution de la plupart des constituants. Nous montrerons donc comment analyser ceux-ci soit sur une poudre neuve, soit sur une poudre vieillie, artificiellement ou non. Toutes les méthodes citées ici ont fait l'objet d'une mise au point approfondie au laboratoire.

II-1-1. *Dosage de l'azote nitrique*

Les constituants de base des poudres étant des esters nitriques, il est de la plus grande importance de pouvoir suivre la disparition des groupements ONO_2 au cours de leur décomposition. Par ailleurs la connaissance du taux d'azote nitrique de la plupart des poudres permet de déterminer certaines de leurs propriétés balistiques. C'est donc une étude très importante, qui a fait l'objet de recherches poussées.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés : méthodes classiques de Kjeldahl, nitrométriques, de Devarda, titanométriques, etc. Nous ne citerons que les travaux de mise au point que nous avons faits sur ces deux dernières.

II-1-1-1. *Méthode de Devarda.*

Le principe de ce procédé (9) consiste à saponifier l'ester nitrique par la soude ou la potasse, puis à réduire le nitrate formé par un alliage de cuivre, zinc et aluminium jusqu'à l'état d'ammoniac, que l'on distille et dose par volumétrie classique.

Cette méthode est pratiquement la seule utilisée en France pour contrôler la fabrication des nitrocelluloses et des poudres, car elle est capable d'atteindre une très grande précision, de l'ordre du 1/600 (8, 33, 34). Mais cette précision ne peut être garantie qu'en s'entourant de précautions qui résultent de beaucoup d'études approfondies qui ont permis de préciser les concentrations optimales de potasse ou de soude à employer, la teneur en oxygène de l'eau oxygénée au sein de laquelle on opère la saponification afin d'éviter la formation de nitrites, mal réduits par l'alliage, la température et la durée nécessaires à une bonne saponification, laquelle peut se faire en milieu aqueux ou acétonique, etc. D'autres auteurs ont étudié des appareils perfectionnés rendant improbable toute perte d'ammoniac et permettant aussi de gagner du temps.

Cependant les fréquentes épreuves de vérification effectuées dans des laboratoires différents sur de mêmes échantillons d'esters nitriques ou de poudres laissaient apparaître, de temps à autre, des divergences qui en général disparaissaient après quelque temps, sans qu'on puisse en déterminer la cause.

Nous avons pensé qu'un facteur, jusque là laissé dans l'ombre, devait avoir une grande importance, celui de « l'activité » de l'alliage, sinon de sa composition et de ses impuretés.

Devarda préconisait l'alliage suivant :

Al : 45; Cu : 50; Zn : 5,

mais sans donner beaucoup de renseignements sur des résultats obtenus avec d'autres proportions.

On savait aussi qu'un alliage trop fin donnait lieu à des réductions trop violentes, avec entraînement vésiculaire de soude, et ceci jusque dans le ballon récepteur de l'ammoniac, malgré la chicane placée dans le tube de distillation.

Nous avons voulu étudier à la fois l'influence de la composition de l'alliage, de sa répartition granulométrique et de sa surface spécifique, qui peut ne pas dépendre directement de la granulométrie, car les grains d'alliage peuvent être plus ou moins poreux, suivant leur composition et aussi suivant le procédé de coulée ou de broyage utilisé.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus dans les divers cas en se basant sur le taux d'azote mesuré, soit d'un nitrate de potassium chimiquement pur (N = 13,856), soit d'une nitrocellulose de taux d'azote précisé par un grand nombre d'essais et par des procédés différents (N = 11,76). Tous les résultats cités correspondent à des essais effectués de façon rigoureusement identique, le seul facteur variant étant la nature de l'échantillon d'alliage utilisé. (Il s'agit toujours ici de la méthode dite « Devarda acétone » dans laquelle la saponification s'effectue en milieu acétonique.)

Les enseignements que l'on peut tirer de ce tableau sont les suivants :

1° On a vérifié que le nitrate de potassium est plus facilement réduit que les nitrates provenant de la saponification des esters nitriques;

2° La surface spécifique de l'alliage est très importante. Elle est liée en particulier à la teneur en zinc et en fer constitutif et au type de broyage. Un alliage à forte surface spécifique est très réactif; une limite supérieure est nécessaire, sous peine de risquer un emballement de la réduction, avec entraînement de soude vésiculaire. Un alliage à faible surface spécifique est insuffisamment réducteur et, dans le temps de l'opération, on note un défaut d'ammoniac dosé;

3° L'absence de zinc conduit à des résultats aberrants, trop de zinc donne des alliages friables à surface spécifique élevée;

4° Le fer superficiel, apporté par l'appareillage par exemple, ne perturbe pas. Nous avons déduit de tout ceci des conditions optimales pour l'alliage, à savoir :

Composition : Al : 45 p. 100; Cu : 53 p. 100; Zu : 2 p. 100.

Surface spécifique : 1 800 à 3 200 cm^2/g.

Répartition granulométrique :

0,207 — 0,160 mm : 10 p. 100;
0,160 — 0,080 mm : 65 p. 100;
0,080 — 0,050 mm : 25 p. 100.

La réalisation de ces conditions nous a permis d'améliorer la précision et la reproductibilité des dosages d'azote nitrique par la méthode de Devarda, que nous signalerons comme souvent utilisée dans les études des chapitres IV et V, en particulier pour suivre la « dénitration » d'une poudre.

Tableau I

Influence de l'alliage dans les dosages d'azote par la méthode Devarda.

N°	Composition alliage				Système de broyage	Fraction de tamisage (ouverture tamis, mm)	Surface spécifique cm²/g	Taux d'azote obtenus		Oservations
	Al	Cu	Zn	Autres éléments présents				NO_3K	Nitro-cellulose	
1.....	40,7	44,2	14,5	Pb	Inconnu	0,050–0,207		13,770	11,68	Alliage commercial
2.....	48,7	46,4	4,5	Fe 0,2	Inconnu	0,050–0,207		13,834	11,72	*Idem.*
3.....	49,7	44,8	5,4	Traces Fe	Inconnu	0,050–0,207		13,849	11,71	*Idem.*
4.....	45	50,1	4,9	Fe superficiel 0,9	Boulets fer	0,080–0,160	4844	13,68	11,49	
5.....	45	53,15	1,85	Fe superficiel 1,0	Boulets fer	0,080–0,160	1950	13,86	11,72	
						< 0,080	2766	13,84	11,75	
6.....	45	55	0	Traces de fer	Boulets fer	< 0,080	3202	10,10	11,74	Soubresauts
					Boulets porcelaine	0,080–0,125	8058	13,86	11,74	
7.....	45	55	0	0	Boulets fer	0,080–0,160	2749	13,87	11,76	
					Boulets porcelaine	0,080–0,160	2002	13,84	11,77	
8.....	45	53	2	0	Boulets fer	0,080–0,160	2340	13,84	11,75	
						< 0,080	2100	13,87	11,71	Soubresauts
					Boulets porcelaine	0,080–0,160	2838	13,84	11,76	
						< 0,080	3200	13,87	11,06	Soubresauts
9.....	45	50	5	0	Boulets fer	0,080–0,160	3393	13,87	11,72	
						< 0,080	3708	13,62–13,08	11,74	
					Boulets porcelaine	0,080–0,160	5071	13,82	11,67	
						< 0,080	5828	13,18–13,81	11,67	
10.....	48	50	5	Fe constitutif 1,2	Boulets fer	0,080–0,160	3727	13,91	11,78	

II-1-1-2. *Méthode titanométrique.*

Pour précise et malgré tout d'exécution facile qu'elle soit, la méthode de DEVARDA n'est pas toujours applicable, elle est faussée en particulier par la présence de nitrites, de dérivés nitrés, etc. Il est donc souhaitable de posséder une méthode valable dans ces divers cas, et un des procédés les plus généraux utilise la réduction de l'ester nitrique par les sels ferreux, avec dosage des sels ferriques formés par le chlorure titaneux.

La réaction est bien connue (19) et peut s'écrire, par exemple pour la nitroglycérine :

$$C_3H_5(NO_3)_3 + 12HCl + 9FeCl_2 \longrightarrow C_3H_5Cl_3 + 9FeCl_3 + 3NO + 6H_2O$$

avec ensuite :

$$9FeCl_3 + 9TiCl_3 \longrightarrow 9FeCl_2 + 9TiCl_4.$$

La réduction s'opère en quelques minutes en milieu acide acétique et le dosage titanométrique s'effectue dans le même milieu, en s'aidant de sulfocyanure d'ammonium comme indicateur de fin de virage. La seule précaution à prendre est l'obligation d'écarter toute trace d'oxygène. Le solvant acide acétique est d'ailleurs favorable à tous points de vue, car on peut extraire de la poudre les esters nitriques autres que la nitrocellulose par l'acide acétique aqueux, à 70 p. 100 en poids de produit pur, qui ne dissout pas le coton-poudre; ainsi, on opère directement la réduction dans l'extrait.

Mais si cette méthode est très facile à mettre en œuvre pour les esters nitriques monomères du type nitroglycérine, il n'en est pas de même pour le cas des polymères comme la nitrocellulose pour laquelle le procédé ci-dessus donne des résultats faibles. Plusieurs auteurs se sont attaqués à ce problème et nous donnerons ici les travaux que nous avons exécutés dans cette voie.

Nous avons tout d'abord essayé le procédé de SHAEFER et BECKER (45) qui remplacent l'acide chlorhydrique utilisé dans le dosage classique par de l'acide bromhydrique. Le tableau ci-dessous montre que s'il y a relèvement des taux d'azote obtenus, ceux-ci sont encore trop faibles, surtout quand il s'agit de nitrocelluloses très nitrées. Par contre, des essais de catalyse par le sulfate d'argent, suivant COTTE et KAHANE (7), fournissent des chiffres souvent trop élevés.

Nous avons obtenu de bons résultats en combinant l'action de l'acide bromhydrique, cité plus haut, avec celle d'un catalyseur, le molybdate d'ammonium, en solution à 1 p. 100, préconisé par KOLTHOFF, SANDELL et MOSKOWITZ (20). Cependant, la mise en œuvre de ce réducteur est très délicate et se traduit par des virages souvent difficiles à saisir. Nous n'avons pas réussi à y adapter une méthode potentiométrique, car le catalyseur a pour effet de diminuer considérablement la pente des courbes de saut de potentiel, donc d'en affaiblir la précision.

Nous avons alors repris l'idée de GRODZINSKI (16), selon lequel les chiffres faibles obtenus très souvent proviennent d'une précipitation des nitrocelluloses les plus nitrées (on sait qu'une nitrocellulose donnée est pratiquement toujours un mélange de fibres de taux d'azote variés autour d'une certaine moyenne) moins solubles, au fur et à mesure qu'on verse le chlorure ferreux en solution aqueuse. Toujours suivant GRODZINSKI nous avons essayé d'introduire de l'anhydride acétique pour reconstituer l'acide acétique au fur et à mesure de l'addition d'eau, mais sans succès.

Par contre, le tableau ci-dessous montre que, par un procédé de PIERSON et JULIAN (37), nous avons obtenu des valeurs très satisfaisantes en introduisant de l'acétate de butyle qui dissout toutes les nitrocelluloses, sans empêcher la réduction de l'ester nitrique.

TABLEAU II

Dosage de l'azote des nitrocelluloses par la méthode titanométrique

Prix d'essai	Solvant	Réducteur	Durée d'ébullition	Taux d'azote trouvé	
				Devarda	Cl_2Fe/Cl_3T
mg			m		
760	CH_3CO_2H	Cl_2Fe/ClH	10	11,76	11,30
			20		11,54
			30		11,27
760	CH_3CO_2H	$Cl_2Fe/ClH/SO_4Ag_2$	15	11,76	11,88
500	CH_3CO_2H	$Cl_2Fe/ClH/BrH$	15	11,76	11,52
			60		11,69
500	CH_2CO_2H	$Cl_2Fe/ClH/BrH$	15	11,76	11,73-11,70
		Molybdate NH_4 à 1 %	15	13,35	13,37-13,30
900	CH_3CO_2H/acétate-butyle (1-1)	Cl_2Fe/ClH	45	12,60	12,56-12,50
900	CH_3CO_2H/acétate-butyle (1-1)	Cl_2Fe/ClH	45	12,38	12,37-12,38
		//	45	12,39	13,36-13,37
1 100	//	//	45	12,54	12,54-12,55
200	//	//	45	12,54	12,54-12,55

Nous nous sommes donc arrêtés à cette dernière méthode, d'application beaucoup plus facile que celle comportant le molybdate d'ammonium comme catalyseur, et, tout en notant bien que la méthode titanométrique demeure en tout état de cause d'une précision un peu inférieure à celle de la méthode de DEVARDA, nous préconisons le mode opératoire suivant, qu'il s'agisse de mesurer le taux d'azote d'une nitrocellulose ou celui d'une poudre, quand la méthode DEVARDA ne peut pas être utilisée :

Mode opératoire. — Dissoudre la nitrocellulose ou la poudre sèche (800 mg environ) dans 250 cm^3 de mélange acide acétique-acétate de butyle (1-2 en poids). Prélever à la pipette 25 cm^3 du mélange et les introduire dans un ballon de 250 cm^3 surmonté d'un réfrigérant ascendant et pourvu d'une tubulure latérale par laquelle on fait passer un courant de gaz carbonique ou d'azote exempts d'oxygène. Ajouter 25 cm^3 de chlorure ferreux 0,7 N et 25 cm^3 d'acide chlorhydrique (1-1 en poids). Faire bouillir à reflux pendant 45 minutes, sans cesser de faire passer le gaz inerte, et en agitant de temps à autre. Plonger ensuite le ballon dans l'eau glacée en bouchant le sommet du réfrigérant avec le doigt.

Après refroidissement, sans interrompre le courant de gaz inerte, doser le chlorure ferrique formé à l'aide de chlorure titaneux 0,1 N en s'aidant de sulfocyanure d'ammonium à 20 % comme indicateur. Bien agiter pendant tout le dosage pour mélanger les deux phases formées par l'acide acétique aqueux et l'acétate de butyle.

Faire un dosage à blanc avec tous les réactifs.

Taux d'azote calculé : $N\ \% = 4{,}666\ \frac{\alpha\,(n_2 - n_1)}{p}$.

α = titre du Cl_3Ti (déterminé avec de l'alun ferrique).
n_2 = volume de Cl_3Ti utilisé pour le dosage, cm^3.
n_1 = volume de Cl_3Ti utilisé pour le dosage à blanc, cm^3.
p = prise d'essai, g.

Nous avons vérifié que les constituants habituels, non nitrés, des poudres, ne perturbent pas le dosage.

II-1-2. *Dosage de l'azote nitré et du mélange nitrique-nitré*

Les poudres peuvent contenir des dérivés nitrés, aliphatiques tels que la nitroguanidine, aromatiques tels que le dinitrotoluène, souvent en présence d'esters nitriques autres que la nitrocellulose.

La méthode de Devarda ne s'applique pas aux dérivés nitrés, mais ceux-ci sont tout de même quelque peu réduits par l'alliage, suffisamment pour empêcher le dosage de l'azote nitrique par ladite méthode. C'est alors que l'on peut à nouveau faire appel aux dosages titanométriques, qui permettent d'une part de doser les dérivés nitrés, mais d'autre part de doser les esters nitriques en présence de dérivés nitrés, avec une précision suffisante.

Becker (5) a proposé le procédé de dosage des dérivés nitrés aromatiques, qui sont réduits par le chlorure titaneux suivant la réaction ci-dessous, indiquée pour le dinitrotoluène.

$$C_7H_6(NO_2)_2 + 12HCl + 12TiCl_3 \longrightarrow 12TiCl_4 + C_7H_6(NH_2)_2 + 4H_2O.$$

Il suffit d'introduire dans une solution acétique de dinitrotoluène, un excès de solution de titre connu de chlorure titaneux, d'opérer la réduction par quelques minutes d'ébullition, puis de doser l'excès de chlorure titaneux par un sel ferrique connu.

Le procédé est rapide et précis et Becker l'applique au dosage de mélanges nitroglycérine-dinitrotoluène en se basant sur le fait que si le chlorure ferreux réduit les esters nitriques, il n'est pas assez actif, dans le temps de l'analyse au moins, pour attaquer le dérivé nitré pour lequel il faut le sel titaneux, plus réducteur. Donc, toujours en solution acétique, on réduit d'abord la nitroglycérine par ébullition en présence de chlorure ferreux; on dose le chlorure ferrique formé, après refroidissement, par du chlorure titaneux, ce qui donne le taux de nitroglycérine, puis on ajoute une quantité connue de chlorure titaneux, on réduit le dinitrotoluène par ébullition et on dose l'excès par de l'alun ferrique.

Cependant quelques difficultés surgissent parfois, d'abord si les conditions du milieu de réduction ne sont pas comprises dans des limites assez étroites, il peut se produire une certaine réduction des dérivés nitrés par le sel ferreux, d'où un taux d'ester nitrique trop élevé, et un taux de dérivé nitré trop faible; ensuite, les dérivés nitrés aliphatiques sont beaucoup plus difficiles à réduire que les dérivés aromatiques et des précautions spéciales doivent être prises pour des corps tels que la nitroguanidine.

Nous avons pu éliminer toutes ces causes d'erreurs et mettre au point un procédé donnant d'excellents résultats, comme on le verra au tableau III ci-dessous.

En ce qui concerne les mélanges esters nitriques-dérivés nitrés, comme nitroglycérine + dinitrotoluène, nous avons pu mettre en évidence le fait qu'aucune réduction de l'azote NO_2 ne se produit quand on est en présence, dès le départ, d'un sel ferrique. Il suffit donc, avant d'introduire le chlorure ferreux, de verser

dans la solution acétique un volume connu de chlorure ferrique titré que, naturellement, on déduira de la quantité de sel ferrique mesurée ultérieurement par le chlorure titaneux. Ce procédé ne gêne absolument pas le dosage du dinitrotoluène tel qu'il a été décrit plus haut. Le tableau III montre que la méthode convient

TABLEAU III

Dosage de l'azote nitrique et nitré par la méthode titanométrique

Mélanges nitroglycérine + dinitrotoluène			Nitroglycérine trouvée		Dinitrotoluène trouvé	
Nitroglycérine introduite	Dinitrotoluène introduit	Mode opératoire				
mg	mg		mg	%	mg	%
1000	400	Réduction par Cl_2Fe seul, puis par Cl_3Ti.	1 010	(101)	398,0	(99,5)
			1 014	(101,4)	397,5	(99,8)
			1 096	(105,6)	383	(95,8)
			1 088	(108,8)	385	(96,1)
1000	400	Réduction par Cl_2Fe + Cl_3Fe, puis par Cl_3Ti.	993,7	(99,4)	402	(100,5)
			986,3	(98,6)	400,4	(100,1)
			993,7	(94,4)	398,2	(99,8)

Poudres nitrocellulose + dinitrotoluène			Trouvé	
Taux d'azote de la nitrocellulose utilisée	Taux de dinitrotoluène introduit	Mode opératoire	Taux d'azote nitrocellulose	Taux de dinitrotoluène
%	%		%	%
11,76	12,4	Réduction par Cl_2Fe en présence de Cl_3Fe, puis par par Cl_3Ti. Solvant CH_3CO_2H l acétate de butyle 2.	11,74 – 11,75	12,6
11,76	9,8		11,73 – 11,76	9,6
12,38	10,2		12,39 – 12,40	10,2
12,38	9,9		12,37 – 12,38	9,8

Poudres à la nitroguanidine			Trouvé	
Taux d'azote nitrique de la poudre (nitrocellulose + nitroglycérine)	Taux de nitroguanidine introduite	Mode opératoire	Taux d'azote nitrique	Taux de nitroguanidine
%	%		%	%
10,41	24,8	Solvant CH_3CO_2H acétate de butyle 2. Réduction par Cl_2Fe + Cl_3Fe, puis par Cl_3Ti en présence de citrate de sodium.	10,38 – 10,37	24,4
10,27	26,2		10,23 – 10,24	25,8
6,10	55,1		6,07 – 6,04	54,5
6,51	53,8		6,53 – 6,52	52,9

bien aux mélanges nitrocellulose-dinitrotoluène (avec le tiers solvant acétate de butyle), ce qui est utile pour des poudres à simple base classiques, contenant du dinitrotoluène, et pour lesquelles la méthode de DEVARDA est inapplicable.

Quant à la nitroguanidine, sa réduction ne peut se faire qu'en présence d'un catalyseur, comme l'a indiqué STERNGLANZ (46) qui préconise le citrate de sodium. Nous avons reconnu l'importance d'un très grand excès de chlorure titaneux, et nous avons pu appliquer le procédé aux poudres contenant nitrocellulose, nitroglycérine et nitroguanidine (voir tableau III).

Signalons que les modes de réduction qui viennent d'être donnés restent impuissants quand on veut analyser des nitroparaffines, à l'exception du nitrométhane. Nous n'avons pas réussi à obtenir une réduction complète, quels que soient les milieux ou les catalyseurs essayés.

Mode opératoire. — Dissoudre comme dans le mode opératoire précédent (§ II-1-1-2) 800 mg environ de poudre dans 250 cm³ de mélange acide acétique-acétate de butyle (1-2 en poids). Une fois la dissolution achevée, à la prise d'essai prélevée à la pipette, ajouter 10 cm³ de chlorure ferrique normal, de titre connu, 25 cm³ de chlorure ferreux 0,7 et 25 cm³ d'acide chlorhydrique (1-1 en poids) Faire bouillir à reflux et effectuer le dosage des esters nitriques comme ci-dessus.

Puis, ajouter à la pipette un volume connu de chlorure titaneux (calculé pour qu'il y ait 100 à 200 % d'excès suivant les cas).

Faire bouillir à reflux 5 minutes, sans jamais interrompre le courant de gaz inerte. Refroidir, et doser l'excès de Cl_3Ti par une solution d'alun ferrique.

La formule du taux d'azote nitrique est la même que ci-dessus, mais sans oublier de déduire les 10 cm³ de Cl_3Fe introduits.

La formule du taux d'azote nitré est : $N\ \% = 1{,}625\ \frac{\alpha\,(n_2 - n_1)}{p}$.

avec les mêmes significations que plus haut, un dosage à blanc est toujours nécessaire.

Dans le cas où le dérivé nitré est la nitroguanidine, ajouter dans la solution avant la réduction par le chlorure titaneux 10 cm³ de solution de citrate de sodium à 800 g/litre.

II-1-3. *Dosage de l'humidité. Méthode de* K. FISCHER

II-1-3-1. L'eau contenue dans les poudres joue un très grand rôle, d'une part vis-à-vis de leurs propriétés balistiques, d'autre part vis-à-vis de leur conservation. L'hygroscopicité des poudres varie suivant leur composition, mais elle peut être comprise entre 1 p. 100 et 5 p. 100 environ en atmosphère de degré hygrométrique 0,95. Par ailleurs si les esters nitriques autres que la nitrocellulose sont en général peu hygroscopiques, la solubilité de l'eau n'y est tout de même pas nulle et cette eau peut jouer un rôle important dans l'amorçage de la décomposition thermique.

C'est pourquoi nous avons étudié des méthodes de dosage de l'eau dans les solvants les liquides en général (esters nitriques entre autres) et les poudres, soit par les procédés bien connus d'entraînement par un solvant formant azéotrope avec l'eau (benzène ou tétrachlorure de carbone, par exemple), soit par la méthode de K. FISCHER.

Nous ne traiterons ici que de cette dernière pour laquelle nous avons mis au point un appareillage pratique, étudié des compositions de réactifs, et défini un mode opératoire précis dans le cas des poudres. Le principe est connu (10) (32) et nous nous contenterons de rappeler qu'il est basé sur la réaction d'équilibre

$$SO_2 + 2\,I + 2\,H_2O \rightleftharpoons SO_4H_2 + 2\,IH$$

réaction qui devient utilisable si l'on déplace l'équilibre vers la droite de façon irréversible en fixant les acides formés par de la pyridine et un alcool tel que le méthanol.

II-1-3-2. *Réactifs.*

La liqueur de Fischer doit donc contenir de l'iode et de l'anhydride sulfureux, en solution dans de la pyridine et du méthanol. Cette solution n'est pas stable, des interactions l'affaiblissent et elle doit être étalonnée chaque jour. C'est pourquoi on la stocke en deux solutions stables chacune, à mélanger avant emploi.

Nous préconisons :

Solution A : Iode 84 g,
Méthanol 500 cm³.

Solution B : SO_2 64 g,
Pyridine 270 cm³,
Méthanol 170 cm³.

On mélange volume à volume, à 0°, ces deux solutions 24 ou 48 heures avant l'emploi.

Bien que d'une utilisation très spécifique et très générale, il peut se présenter des cas où le réactif ci-dessus ne peut être utilisé, par exemple quand des aldéhydes ou des cétones existent dans la solution à doser, car ces corps fixent l'iode dans le milieu décrit.

Cependant le problème peut être résolu par l'emploi d'une liqueur spéciale, qui présente en outre l'avantage d'être beaucoup plus stable, car elle est le siège d'interactions moins importantes; par là même son « équivalent en eau » est plus élevé.

Nous la réalisons ainsi :

Iode 133 g;
Pyridine 425 cm³;
2 Méthoxyéthanol 425 cm³ (méthylcellosolve);
Anhydride sulfureux 70 g.

Notons que l'abaissement du titre de ce réactif n'est que 15 % en 50 jours, alors que pendant le même temps la liqueur normale a perdu 65 % de sa valeur.

II-1-3-3. *Appareillage.*

Nous avons mis au point un appareil simple et d'utilisation pratique, comportant trois variantes : l'appareil dit « normal » c'est-à-dire utilisable pour les dosages de quantités d'eau comprises entre 10 et 50 mg par prise d'essai, l'appareil pour « microdosages », où les prises d'essai contiennent 3 à 10 mg d'eau environ, et un appareil semi-automatique, adaptable aux deux types précédents. Dans ce dernier un système à électro-aimant interrompt le courant de réactif au moment de la fin de réaction qui est, dans tous les cas, suivie par une méthode potentiométrique comportant des électrodes polarisées entre lesquelles on applique une tension de 10 à 15 mV. Le virage est indiqué par un « œil magique ».

La figure 1 décrit suffisamment l'appareil normal. Une burette est remplie de réactif de Fischer, l'autre de méthanol à taux d'eau connu servant aux dosages en retour. Toutes précautions doivent être prises naturellement pour éviter l'entrée d'humidité atmosphérique.

Dans le cas du « microappareil » les burettes ont une capacité de 5 cm³ et sont graduées en 1/100 cm³, l'écoulement se faisant par des aiguilles de seringue à injection hypodermique soudées au bout.

Nous avons démontré qu'il n'est pas nécessaire que le flacon réactionnel soit absolument étanche : si l'humidité atmosphérique risque de perturber le dosage il est bien préférable d'y maintenir une atmosphère d'un gaz inerte sec (azote ou gaz carbonique) circulant très lentement sans barboter dans la solution.

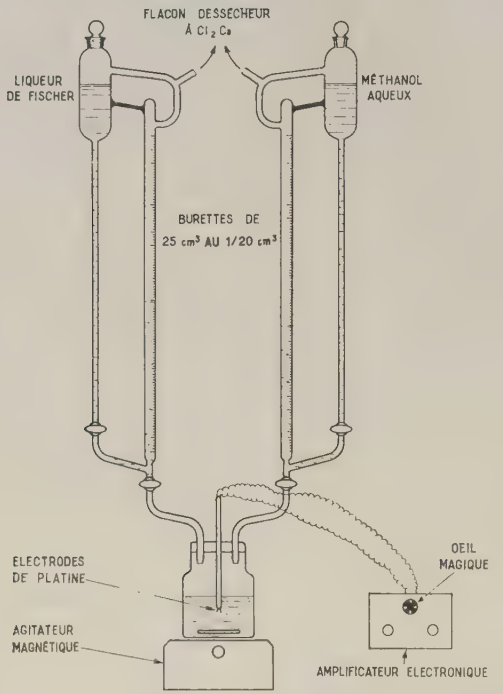


FIG. 1

Appareil pour le dosage de l'eau par la méthode de K. FISCHER

II-1-3-4. *Résultats.*

Le tableau IV donne quelques valeurs illustrant l'utilisation de la méthode de FISCHER dans le cas des esters nitriques et des poudres.

On peut constater que la précision est excellente, et nous ajouterons que les mesures comparatives effectuées sur les poudres citées par les méthodes d'entraînement au benzène ou au tétrachlorure de carbone donnent des chiffres en accord avec ceux du tableau IV. Mais l'avantage de la méthode de FISCHER appliquée aux poudres réside dans la rapidité de la mesure plus grande que pour les autres méthodes, et surtout dans le fait qu'une prise d'essai beaucoup plus petite est nécessaire (quelques grammes au lieu de 100 à 200 g).

II-1-3-5. *Mode opératoire.*

a. Cas des solvants ou des esters nitriques liquides : dissoudre p/gramme de produit dans 10 à 50 cm³ de méthanol anhydre, directement dans le flacon réactionnel, et doser comme ci-dessous.

b. Cas des nitrocelluloses ou des poudres : dissoudre 9 g d'échantillon dans 400 cm³ d'acétate d'éthyle-méthanol anhydres, sur un agitateur à secousses, après avoir chassé l'air du flacon par un courant de gaz inerte sec; prélever ensuite à la pipette 50 cm³ de solution, les porter dans le flacon réactionnel, et doser l'eau comme ci-dessous.

TABLEAU IV

Dosages d'eau par la méthode de K. Fischer

Produit analysé	Solvant Mode opératoire	Taux d'eau trouvé
Nitroglycérine	Méthanol	0,51 – 0,52 – 0,51
Nitrate de diéthylèneglycol	Méthanol	0,82 – 0,84 – 0,84
Nitrocellulose A	Acétate d'éthyle–méthanol (1–1)	3,18 – 3,16 – 3,19
Nitrocellulose B	Acétate d'éthyle–méthanol (1–1)	15,14 – 15,12 – 15,11
Poudre à simple base	Acétate d'éthyle–méthanol (1–1) (dosage sur une partie aliquote)	0,87 – 0,86 – 0,86
Poudre à double base A	Acétate d'éthyle–méthanol (1–1) (dosage sur une partie aliquote)	0,29 – 0,28 – 0,29
	(dosage sur la totalité de la prise d'essai)	0,27 – 0,28 – 0,27
Poudre à double base B	Acétate d'éthyle–méthanol (1–1) (dosage sur une partie aliquote)	0,51 – 0,51 – 0,52

On peut aussi opérer la dissolution directement dans le flacon réactionnel, dans 100 cm³ de solvant, mais avec une prise d'essai beaucoup moins forte.

c. Dosage proprement dit : verser à l'aide de la burette une quantité connue de réactif de Fischer suffisante pour qu'il y ait un excès, et doser celui-ci à l'aide du méthanol aqueux, en versant goutte à goutte, avec agitation, jusqu'au virage indiqué par l'œil magique. On a au préalable déterminé l'équivalence Fischer-méthanol aqueux, et calculé le titre de la liqueur de Fischer en opérant un dosage à l'aide d'un poids connu d'eau (20 à 30 mg).

Tous les récipients utilisés doivent être séchés par étuvage après lavage avec un solvant volatil miscible à l'eau. Quand il s'agit d'une nitrocellulose ou d'une poudre, il convient de maintenir une atmosphère de gaz inerte sec au-dessus du liquide pendant toute la durée du dosage. Un dosage à blanc est nécessaire, mais il convient en tout état de cause de n'utiliser que des solvants distillés sur sodium ou magnésium afin de les rendre aussi anhydres que possible.

d. Calculs : $H_2O\ \% = \dfrac{N_1 b - n_1 a}{Nb - na} \cdot \dfrac{100}{m}$.

p = poids d'eau ayant servi à l'étalonnage du réactif, g.
a = volume de liqueur de Fischer correspondant à b, volume de méthanol.
N_1 = volume de liqueur utilisée pour le dosage de l'échantillon, cm³.
n_1 = volume de méthanol aqueux utilisé pour doser l'excès dans N_1.
N = volume de liqueur utilisée pour le dosage de pg d'eau, cm³.
n = volume de méthanol aqueux utilisé pour doser l'excès dans N_1.
m = poids d'échantillon à analyser, g.

Déduire le dosage à blanc.
Bien noter que l'équivalence liqueur-eau doit être faite chaque jour.

II-1-4. *Dosage des stabilisants*

II-1-4-1. Le problème du dosage des stabilisants dans les poudres est capital car il est nécessaire de s'assurer que la poudre en contient bien, dans certaines limites prescrites, au moment de la fabrication, et de savoir si elle en contient toujours après des périodes de stockage. Il est également important de pouvoir analyser les divers dérivés formés, définis au paragraphe I-4 plus haut, afin de suivre l'évolution de la poudre au cours du stockage.

Les dosages pour contrôle de fabrication ont fait l'objet de nombreuses études et sont bien au point pour des produits tels que la diphénylamine et la centralite, qui tous deux sont analysés le plus souvent par leur propriété de donner des dérivés bromés. Nous avons de même proposé un dosage des acardites I et II et de la 2-nitrodiphénylamine par bromuration après saponification de la poudre, puis entraînement à la vapeur d'eau du stabilisant, ou bien après extraction par un solvant tel que le chlorure de méthylène ou l'acide acétique à 70 p. 100.

Cependant nous ne nous étendrons pas sur ces procédés, nous attachant surtout à montrer comment on peut doser les stabilisants en présence d'autres constituants pouvant perturber le procédé. Nous avons particulièrement mis au point les dosages de plusieurs stabilisants introduits en mélange, ainsi que les dosages relativement simples des dérivés formés au cours de l'évolution de la poudre.

II-1-4-2. *Dosage de la diphénylamine en présence de dérivés nitrés.*

Ainsi que nous l'avons indiqué la méthode la plus pratique et la plus précise pour doser la diphénylamine dans une poudre consiste à saponifier celle-ci, entraîner le stabilisant par la vapeur d'eau, puis, dans des conditions déterminées, bromurer celui-ci à l'état de tétrabromodiphénylamine par un excès de liqueur bromurante, excès que l'on mesure ensuite par iodométrie. Cependant d'autres constituants des poudres peuvent suivre le même cycle d'opérations, en eux-mêmes ou en leurs produits de saponification, et venir donc perturber le dosage. C'est le cas des dérivés nitrés aromatiques comme le dinitrotoluène, et des dérivés de la diphénylamine elle-même formés *in situ*, que l'on dose donc à l'état de diphénylamine vraie dans la méthode classique.

Nous avons mis au point un procédé évitant ces interférences. Il consiste à fixer les dérivés nitrés par réduction par l'hydrogène naissant, puis à entraîner à nouveau la diphénylamine seule par la vapeur d'eau, avant de la doser de façon classique. Le tableau V montre des résultats obtenus.

Tableau V

Dosage de la diphénylamine en présence de dérivés nitrés

Diphénylamine introduite (dans une poudre)	Dérivés nitrés présents	Méthode suivie	Diphénylamine trouvée	
mg			mg	%
104,3	Dinitrotoluène	Classique	124,3	113
110,2	2-nitrodiphénylamine	Classique	114,2	103,5
98,9	Dinitrotoluène	Double distillation-réduction	99,1	100,2
101,7	2-nitrodiphénylamine	Double distillation-réduction	101,5	99,9

Mode opératoire. — Saponifier dans un ballon de 1.000 cm³ à large col, surmonté d'une allonge coudée pourvue d'un réfrigérant descendant (fig. 2), 10 g de poudre broyée par ébullition dans 500 cm³ de soude aqueuse à 60 g/litre pendant une heure et demie. Puis distiller rapidement 400 cm³ d'eau, qui entraînent la diphénylamine que l'on recueille dans un ballon semblable au premier. Rincer le réfrigérant avec 25 cm³ de chloroforme, en recueillant la solution dans le ballon. Ajouter dans celui-ci 100 cm³ d'eau distillée, 8 g de grenaille de zinc et 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. Monter le ballon avec une allonge et un réfrigérant, comme dans la figure 1.

Faire bouillir doucement 20 minutes, puis distiller rapidement 300 cm³ d'eau. Rincer le réfrigérant comme précédemment avec 25 cm³ de chloroforme.

Dans le distillat ajouter 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 25 cm³ à la pipette d'une solution BrK-BrO_3K titrée (8,35 g BrO_3K + 30 g BrK). Boucher le flacon et laisser la bromuration s'effectuer pendant une demi-heure en gardant le flacon à l'obscurité et en agitant vigoureusement de temps à autre.

Doser enfin l'excès de brome par iodométrie classique.

$$\text{Taux de diphénylamine } \% = 100\ k \left(\frac{2{,}5\, n_0 - n_1}{W_1} \right).$$

avec :

n_0 = volume de thiosulfate de sodium correspondant à 10 cm³ de bromure bromate.
n_1 = volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.
K = coefficient déterminé par l'étalonnage du thiosulfate par une opération identique à celle décrite ci-dessus, mais à partir d'un poids connu de diphénylamine.
W_1 = poids de poudre utilisé dans l'essai, g.

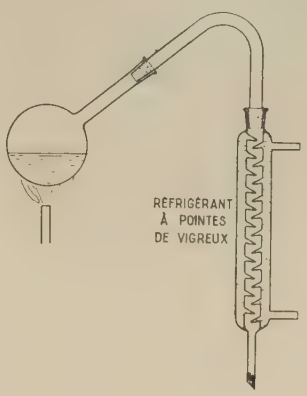


FIG. 2

Appareil pour la saponification de la poudre et l'entraînement du stabilisant par la vapeur d'eau

II-1-4-3. *Dosage de mélanges de stabilisants.*

Assez fréquemment on utilise des poudres contenant plusieurs des stabilisants cités, par exemple centralite et diphénylamine, ou centralite et 2-nitrodiphénylamine. Le dosage simultané des deux premiers est possible par la méthode qui vient d'être décrite. Toutefois, quand la distillation est achevée, avant de bromurer, on rince les réfrigérants à l'éther puis on extrait la totalité centralite + diphénylamine de la phase aqueuse avec de l'éther. On évapore ensuite celui-ci, et nous avons montré que c'est un point crucial de la méthode car une évaporation trop rapide peut entraîner une perte en diphénylamine dont la volatilité est assez grande. Par pesée on a alors la somme des deux stabilisants, et la deuxième équation est fournie par les résultats de la bromuration, en se basant sur le fait qu'une molécule de diphénylamine consomme 4 atomes de brome, contre 2 seulement pour la centralite.

Le même procédé pourrait s'appliquer aux dosages de mélanges centralite et 2-nitrodiphénylamine, malheureusement celle-ci (qui consomme 3 atomes de brome par molécule) s'entraîne assez mal par la vapeur d'eau. Nous préconisons donc un autre procédé dans lequel on extrait la poudre broyée par l'acide acétique à 70 p. 100 à l'ébullition. Dans la solution ainsi obtenue on effectue la bromuration des deux corps (dans cette phase homogène une minute suffit) après avoir dosé le 2-nitrodiphénylamine au colorimètre ou au photocolorimètre. L'opération est facile et rapide, et nous avons vérifié que l'erreur due aux autres dérivés nitrés de la diphénylamine (2,4-dinitro-diphénylamine, par exemple) est très faible.

II-1-4-4-. *Dosage de la diphénylamine « libre » et de ses dérivés.*

Il nous est apparu très important de pouvoir doser dans une poudre en cours de conservation le stabilisant d'origine restant et chacun de ses dérivés formés par l'évolution des esters nitriques. Nous avons vu que plusieurs auteurs avaient résolu ce problème (§ I-4) mais par des méthodes souvent très délicates de chromatographie sur colonne.

En ce qui concerne la diphénylamine et ses dérivés nous avons étudié et mis au point un procédé beaucoup plus simple et plus reproductible en utilisant les propriétés de basicité ou d'acidité des corps en question dans des milieux non aqueux.

On sait en effet depuis Lewis et Bronstein que la notion classique d'acidité, avec le pH 0-14, peut être considérablement étendue quand le solvant utilisé, c'est-à-dire le milieu ionisant, est autre que l'eau. Sans vouloir entrer dans les détails de ces théories nous pouvons considérer que la dissolution d'un corps dans un solvant acide affaiblit son acidité mais exalte sa basicité; inversement sa dissolution dans un solvant basique diminue sa basicité mais accroît son acidité. Un exemple typique du premier cas est celui du nitrate de potassium, neutre en milieu aqueux, mais qui devient suffisamment basique si on le dissout dans l'acide acétique anhydre pour qu'on puisse le doser volumétriquement par l'acide perchlorique en milieu acétique.

Des bases choisies pour effectuer les dosages dans le second cas sont la soude en milieu méthanolique ou les bases ammonium quaternaire, telles que l'hydroxyde de tributylméthylammonium.

Ces dosages sont simples et ne nécessitent qu'une précaution particulière, c'est l'obligation de l'absence d'eau, ou au moins la nécessité d'en admettre le moins possible (1 p. 100 est un maximum, moins de 0,5 p. 100 est mieux), d'où il est préférable souvent d'effectuer les dosages sous atmosphère d'azote sec.

Il existe des indicateurs colorés indiquant les fins de réaction, mais leur changement de coloration n'est pas toujours très net et il est bien préférable d'utiliser un potentiomètre enregistreur qui permet de tracer toute la courbe de variations de potentiel.

On sait que la diphénylamine est une base, reconnue comme telle, bien que très faible, en milieu aqueux. Il était donc facile de songer à la doser dans un solvant tel que l'acide acétique; la figure 3 montre les courbes très nettes obtenues (résultats indiqués au tableau VI). Cette basicité décroît, s'annule, puis se transforme en acidité, au fur et à mesure que l'on introduit dans la molécule des groupements NO_2. Au terme ultime on sait depuis longtemps que l'hexanitrodiphénylamine est un acide fort, même dans l'eau.

Effectivement, nous avons vérifié que la 2-nitrodiphénylamine est un acide très faible, mais qui peut être dosé par l'hydroxyde de tributylméthylammonium, quand on la dissout dans la diméthylformamide, solvant basique. Les sauts de potentiel sont faibles, mais visibles, tandis que dans les mêmes conditions la 2-4-dinitrodiphénylamine donne des variations beaucoup plus accentuées, avec un autre palier, ce qui permet le dosage des deux corps en mélange (voir fig. 3 et tableau VI).

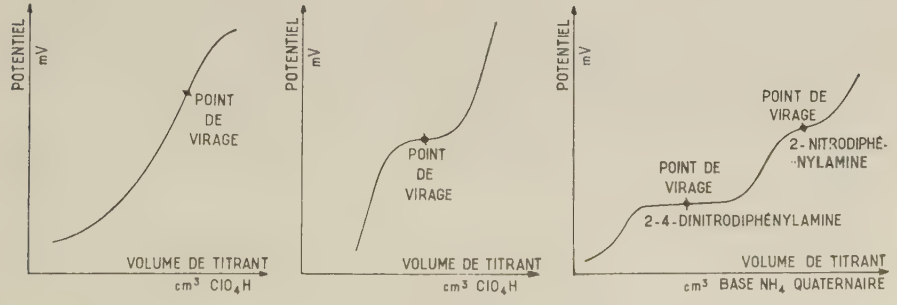
La nitrosodiphénylamine, par contre, reste neutre, même en milieux non aqueux mais nous avons pu mettre au point un dosage spécifique simple en la copulant avec un excès d'α-naphtylamine, en milieu acide acétique. L'excès d'α-naphtylamine est ensuite dosé très aisément par l'acide perchlorique.

Tableau VI

Dosage de la diphénylamine et de ses dérivés en milieux non-aqueux

Echantillon	Prise d'essai	Méthode suivie	Trouvé	
			mg	%
Diphénylamine	98,6 mg	Solvant : CH_3CO_2H. Titrant : ClO_4H.	97,8	99
Produit pur.....	104,6 mg	Solvant : CH_3CO_2H. Titrant : ClO_4H.	104,6	100
Poudre à simple base ..	5,5 g	Extraction par CH_2Cl_2 évaporation. Solvant : CH_3CO_2H. Titrant ClO_4H.	0,24 – 0,27 – 0,25	
Nitrosodiphénylamine :				
Produit pur.....	10,7 mg	Solvant : CH_3CO_2H. Copulation avec α naphtylamine. Dosage : ClO_4H.	10,65	99,5
	14,3 mg	Solvant : CH_3CO_2H. Copulation avec α naphtylamine. Dosage : ClO_4H.	14,2	99
2–4 nitrodiphénylamine :				
Produit pur.....	101,3 mg	Solvant : diméthylformamide. Titrant : hydroxyde de tributylméthylammonium.	101,3	100
	51,8 mg		52	100,2
2–4 dinitrodiphénylamine :				
Produit pur.....	100,5 mg	Solvant : diméthylformamide. Titrant : hydroxyde de tributylméthylammonium.	100,7	100,2
	84,6 mg		36,0	102

Poudre à simple base :	Diphénylamine	N–nitrosodiphénylamine	2–4 dinitrodiphénylamine
A	0,68 %	0,39 %	0,27 %
B.....	0,39 %	0,19 %	0,34 %



DIPHÉNYLAMINE — SOLVANT : CH_3CO_2H

α-NAPHTYLAMINE — SOLVANT : CH_3CO_2H

2-NITRO ET 2-4-DINITRODIPHÉNYLAMINE — SOLVANT : DIMÉTHYLFORMAMIDE

Fig. 3

Nous avons vérifié que les principaux constituants des poudres ne perturbaient pas ces dosages qui donc nous permettent de déterminer individuellement la diphénylamine et chacun de ses dérivés formés au cours du vieillissement.

Mode opératoire. — Extraire 10 g de poudre, broyée, par ébullition d'une demi-heure dans 100 cm³ d'acide acétique glacial, suivie d'une seconde ébullition dans 100 cm³ d'acide frais, avec filtration et lavage sur filtre. Compléter à 250 cm³ dans une fiole jaugée. Prélever à la pipette 50 cm³ du filtrat et ajouter 40 cm³ d'anhydride acétique. Doser par une solution d'acide perchlorique 0,02 N environ dans de l'acide acétique glacial, en maintenant au voisinage de 0° pendant toute l'opération *. Tracer la courbe de variation du potentiel pour un système électrode de verre-électrode Ag-ClAg, avec pont de chlorure de potassium, dans l'acide acétique. L'électrode de verre doit être fréquemment nettoyée par lavage au trichloréthylène, puis au sulfochromique, puis à l'eau distillée. On a ainsi le taux de diphénylamine.

Sur une seconde extraction de 10 g de poudre, répéter l'évaporation du chlorure de méthylène, puis dissoudre le résidu dans 100 cm³ d'acide acétique glacial. Y ajouter 15 cm³ de solution α-naphtylamine dans l'acide acétique (500 mg pour 100 cm³). Porter 30 minutes au bain-marie à 60 °C à l'abri de la lumière, puis laisser refroidir à l'obscurité. Doser ensuite l'excès d'α-naphtylamine comme ci-dessus, par ClO_4H. On obtient le taux de N-nitrosodiphénylamine.

Sur une troisième extraction de 10 g de poudre, répéter l'évaporation du solvant, mais reprendre par 100 cm³ de diméthylformamide sèche. Doser par une solution d'hydroxyde de tributylméthylammonium 0,1 N dans l'alcool isopropylique. Électrodes : verre et Ag-ClAg avec pont de diméthylformamide.

On obtient une courbe à deux paliers dont le premier indique le taux de 2-4 dinitrodiphénylmine et le second le taux de 2-nitrodiphénylamine.

L'étalonnage de l'acide perchlorique se fait à l'aide de phtalate acide de potassium dissous dans l'acide acétique; celui de l'hydroxyde de tributylméthylammonium à l'aide d'acide benzoïque pur en solution dans l'alcool isopropylique.

Tous ces dosages doivent être pratiqués en atmosphère d'azote. Nous insisterons tout particulièrement sur le fait que les dosages en milieux non aqueux permettent d'obtenir avec certitude le taux de diphénylamine en elle-même restant dans la poudre; les autres méthodes connues sont plus ou moins entachées de l'erreur due à la nitrosodiphénylamine qui subit les mêmes réactions que la diphénylamine et qu'il faut donc doser par ailleurs, puis soustraire du taux trouvé, ce qui évidemment accroit l'erreur constatée. Pouvoir distinguer tous ces dérivés est d'autant plus important que, nous l'avons signalé au § 1-4, ils sont eux-mêmes encore stabilisants de la poudre et que leur degré d'évolution joue son rôle dans la détermination de la durée de vie résiduelle.

II-1-5. *Dosage des plastifiants*

Nous passerons assez rapidement sur ce point, mais sans toutefois le négliger totalement car au cours du vieillissement des poudres, surtout à température assez élevée, il peut se produire hydrolyse de plastifiants comme les esters phtaliques. Les produits plus ou moins acides ainsi formés pourraient agir à leur tour sur les esters nitriques. Il est donc de bonne précaution d'analyser également le comportement de ces constituants des poudres.

Leur analyse est d'ailleurs assez délicate, soit qu'il s'agisse de corps comme les uréthannes, très difficiles à séparer de la centralite ou des acardites qu'ils accompagnent parfois, et il n'y a pratiquement que les méthodes chromatographiques qui permettent le dosage (30), soit qu'il s'agisse d'esters phtaliques dont le dosage n'est pas difficile en soi, mais pour lesquels tous les procédés classiques sont plus ou moins perturbés par la présence de nitroglycérine.

En l'absence de nitroglycérine il est assez facile d'hydrolyser l'ester phtalique présent (souvent diéthylique) et de distiller, puis doser par oxydation chromique l'alcool formé. Mais ce mode opératoire est exclus en présence d'ester nitrique dont

---

* Le maintien au voisinage de 0 °C est très important pour éviter l'acétylation de la diphénylamine.

les produits d'hydrolyse sont également partiellement oxydables. En dehors des moyens chromatographiques, nous ne connaissons pas de procédé de séparation physique de la nitroglycérine et des esters phtaliques. Ceux-ci peuvent aller du diméthylique ou dioctylique, voire même au phtalate de diphényle.

Nous avons cependant décrit une méthode dont le mode opératoire suit permettant de doser ces phtalates en présence de nitroglycérine. Elle comporte un assez grand nombre de manipulations, mais quand on la pratique avec soin, elle permet une précision suffisante, comme le tableau VII le montre.

TABLEAU VII

Dosage des esters phtaliques dans les poudres à la nitroglycérine

Ester phtalique étudié	Quantité introduite	Autres produits présents	Ester phtalique trouvé	
	mg	mg	mg	%
Diéthylphtalate.....	304	Nitroglycérine 500	304,3	100,1
Dibutylphtalate.....	151,1	Nitroglycérine 500	152,7	100,9
	310,4	Nitroglycérine 500 Centralite 300	313,1	100,8
Dioctylphtalate.....	307,2	Nitroglycérine 500	313,9	102,2
Diphénylphtalate.....	305,7	Nitroglycérine 500 Centralite 300	303,5	99,2
	121,8	Nitroglycérine 800 * Centralite 300	120,9	99,3
	306,4	dinitrate diéthylèneglycol 500 Centralite 200	310	100,9

* Avec traitement par le sulfure de carbone.

Voir aussi KAVANAGH (18) et SWANN (48).

Mode opératoire. — Extraire pendant 48 heures au Soxhlet par le chlorure de méthylène 10 g de poudre broyée. Puis évaporer le solvant par un courant d'air sec. Si la poudre contient une grande quantité de nitroglycérine (plus de 35 % de la poudre), traiter le résidu par quelques cm^3 de sulfure de carbone, qui dissoudra la totalité de l'ester phtalique, mais une partie seulement de la nitroglycérine; puis évaporer par un courant d'air sec l'extrait sulfuré.

Traiter ce résidu, ou le résidu méthylénique séché si la poudre contient moins de 35 % de nitroglycérine, par 50 cm^3 d'alcool éthylique anhydre dans lesquels on a dissous 3 g de potasse en pastilles. Faire bouillir 1 heure et demie à reflux. Laisser refroidir. Filtrer le phtalate de potassium, qui cristallise avec une molécule d'alcool, mélangé à du nitrate de potassium (provenant de la nitroglycérine), sur un verre fritté G3, et laver par 100 cm^3 d'alcool-éther 1-1 sans *jamais* laisser passer l'air au travers du précipité, car l'humidité atmosphérique suffirait à en dissoudre une partie.

Entraîner ensuite ce précipité par 20 cm^3 d'eau dans une ampoule à décanter. Y ajouter 10 cm^3 d'acide orthophosphorique 5 N. Puis extraire l'acide o-phtalique libéré par 5 × 50 cm^3 d'éther. (L'acide o-phosphorique déplace l'acide o-phtalique, mais non l'acide nitrique de leurs sels). Evaporer à sec l'éther, reprendre par 50 cm^3 d'alcool et doser par une solution alcoolique de soude.

Le procédé est valable en présence de dinitrotoluène, malgré la coloration noire développée par la saponification de celui-ci, mais les pigments colorés ne sont pas extraits par l'éther en fin d'analyse.

II-1-6. *Analyses calorimétriques*

Nous ne rappellerons pas ici les théories thermodynamiques qui permettent de calculer les chaleurs de formation des constituants des poudres mais il nous paraît nécessaire de rappeler que l'on nomme *potentiel* d'une poudre sa chaleur d'explosion sous volume constant, chaleur mesurée par l'élévation de température constatée d'un calorimètre après mise à feu d'un poids connu de matière dans une bombe, sous vide ou sous atmosphère d'azote, plongée dans le seau calorimétrique; on utilise encore *la chaleur de combustion*, qui se mesure également à volume constant, par une opération semblable, mais sous une atmosphère d'oxygène.

Rappelons également que ces valeurs thermodynamiques sont additives, mais qu'elles ne sont valables que si la poudre a été complètement gazéifiée par la combustion, c'est-à-dire que ses atomes de carbone et d'hydrogène doivent être portés au moins au degré d'oxydation $CO + H_2$.

Nous avons attaché une valeur importante à ces mesures car nous verrons ultérieurement que nous avons reconnu un parallélisme intéressant entre l'évolution d'une poudre au cours du temps et l'évolution de sa chaleur de combustion sous oxygène, ainsi que celle du potentiel (§ III-5-5).

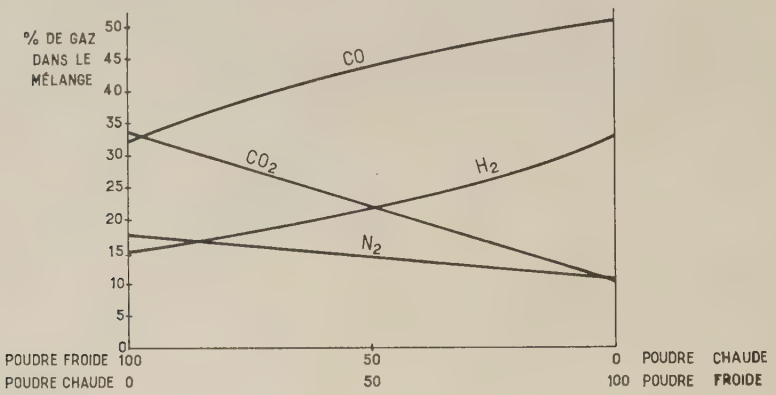


FIG. 4

Composition des gaz dégagés dans une bombe calorimétrique (tirs sous vide poussé)

Cependant la mesure du potentiel peut être entachée d'une assez forte erreur quand il s'agit de poutres dites « froides » ne possédant pas suffisamment d'oxygène dans leurs compositions pour brûler tout le carbone. Il convient alors de les mélanger à une poudre « chaude », capable de leur apporter un supplément d'oxygène, mais la précision de la mesure est plus faible, sauf si l'on prend de grandes précautions, et nous avons démontré que l'on pouvait obtenir d'excellents résultats en opérant sous un vide très poussé dans la bombe calorimétique (celui de la trompe à mercure). Nous avons aussi recherché la composition des gaz dégagés dans la bombe dans ce cas par la combustion d'une poudre donnée, et la figure 4 fournit une indication sur ce point en fonction de la proportion poudre froide-poudre chaude adoptée. Ces analyses ont été effectuées par spectrométrie de masse (voir méthode ci-dessous).

II-2. Analyse des gaz de décomposition des esters nitriques et des poudres

II-2-1. Il est de toute évidence que l'analyse des gaz émis par un ester nitrique ou une poudre au cours de leur vieillissement est d'une extrême importance si l'on veut aboutir à une connaissance certaine des réactions de décomposition de ces corps. Autrefois ce problème était très difficile à résoudre car de tels gaz sont des mélanges complexes d'azote et ses oxydes, gaz carbonique, oxyde de carbone, vapeur d'eau, éventuellement hydrogène et hydrocarbures. Les procédés de l'analyse classique permettaient, au prix de beaucoup de soins et de patience, de doser la plupart des constituants indiqués, mais l'azote, et même le protoxyde d'azote, n'étaient mesurés que par différence, ce qui ne permet évidemment pas de déceler la présence de gaz inattendus, et entraîne beaucoup d'erreurs.

On possède maintenant des outils analytiques de grande puissance et qui facilitent beaucoup la tâche des chercheurs, aussi bien au point de vue rapidité que précision et spécificité des mesures. Notamment nous décrirons les méthodes que nous avons utilisées : spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse.

II-2-2. *Application de la spectrométrie de masse*

II-2-2-1. Nous ne décrirons pas ici les théories de la spectrométrie de masse, qui sont bien connues, en indiquant seulement que l'appareil que nous utilisons est spécialement adapté à l'analyse des gaz permanents, avec un pouvoir séparateur s'étendant de la masse 1 à la masse 120 environ. Dans cet appareil les gaz sont soumis, sous une très basse pression, à un bombardement électronique produit par un filament de tungstène parcouru par un courant électrique. Ils s'ionisent alors par fragmentation contrôlée des molécules, et les ions formés sont entraînés suivant des chemins différents, qui sont des demi-cercles de rayons proportionnels à leur masse, par la résultante de champs magnétiques et électrostatiques. Par variation des potentiels appliqués aux grilles on peut faire varier les rayons et faire défiler les différents ions devant un collecteur dont la réponse est amplifiée pour donner des pics sur un enregistreur. Les hauteurs des pics sont proportionnelles à la quantité des ions considérés dans le mélange, ce qui permet l'analyse quantitative, corrections faites des isotopes et des influences des pics les uns sur les autres.

Cependant le problème de l'analyse des mélanges qui nous intéressent est compliqué par plusieurs faits. Le peroxyde d'azote, qui peut être présent, oxyde le filament de tungstène, même conditionné par des hydrocarbures comme ceci se pratique habituellement. Ceci introduit des ions parasites et fausse l'analyse. Par ailleurs certains des gaz peuvent avoir des masses moléculaires identiques, et leur détermination ne peut pas être faite sur leurs pics principaux, mais sur des pics secondaires, avec diminution possible de la précision de la mesure.

Nous donnerons les solutions que nous avons apportées à ces problèmes et les procédés que nous utilisons couramment.

II-2-2-2. *Conditionnement du filament de tungstène.*

Au lieu de conditionner le filament par un hydrocarbure nous avons trouvé préférable de le traiter par le peroxyde d'azote lui-même (12). On introduit dans l'appareil ce gaz sous une pression relativement forte et on le laisse passer doucement toute une nuit au contact du filament dont la surface s'oxyde alors. Pendant les

quelques jours qui suivent il n'y a plus d'action des gaz introduits sur le filament, même s'il s'agit d'hydrocarbures, tandis que le carbure de tungstène serait susceptible d'oxydation.

Le seul inconvénient de ce procédé est que le conditionnement par le peroxyde d'azote doit être répété assez souvent, deux fois par semaine au moins, pour être assuré d'éviter les erreurs dans l'analyse.

II-2-2-3. *Résolution des mélanges de gaz de poudre.*

Reprenons la liste des gaz éventuellement présents dans nos mélanges, avec les principaux pics formés par chacun. Le tableau VIII la présente.

TABLEAU VII

Spectrométrie de masse : pics d'un mélange de gaz de poudre

Élément du gaz	Masse												
	1 H	2 H_2	12 C	14 N	16 O	17 OH	18 H_2O	22 CO_2++	28 N_2 CO	30 NO	32 O_2	44 N_2O CO_2	46 NO_2
Hydrogène	×	×											
Azote.....				×					×				
Protoxyde d'azote.				×	×					×		×	
Oxyde azotique....				×	×					×			
Peroxyde d'azote..				×	×					×		×	×
Oxyde de carbone.			×		×				×				
Gaz carbonique...			×		×			×	×			×	
Eau						×	×						

Un simple coup d'œil permet de se rendre compte que s'il n'y a pas d'ambiguïté pour certains gaz possédant des pics caractéristiques nets, il y a des difficultés pour quelques autres, par exemple N_2O et CO_2. Heureusement, ce dernier possède un pic d'ion à double charge CO_2++ (masse 22) assez important pour permettre le calcul du taux de CO_2 et un jeu d'équations permettra de résoudre le système N_2O, CO_2 et NO_2 à l'aide des hauteurs des pics 44, 22 et 46, respectivement. Par contre, le système N_2-CO est beaucoup plus difficile à résoudre, car le pic 14 de l'azote a trop de contributions des autres gaz, et le pic 12 du CO est assez faible, si bien que l'erreur est assez considérable pour les faibles taux d'oxyde de carbone.

Néanmoins, nous avons effectué beaucoup d'analyses de ce type et nous proposons l'emploi d'une méthode d'essais et d'erreurs qui permet de mieux assurer l'existence des divers éléments dans le mélange. En particulier, on effectue le calcul du spectre entier en supposant qu'il y a coexistence de l'azote et de l'oxyde de carbone et en se basant sur le pic 28 (contribution des deux et de CO_2) et sur le pic 12 (contribution CO-CO_2). Puis le calcul est répété en choisissant comme bases pour ces deux gaz les pics 14 (N-N_2O-NO-NO_2) et 16 (NO-N_2O-NO_2-CO-CO_2).

Si l'erreur entre les deux calculs est inférieure à 3 % c'est que l'hypothèse de départ était bonne. Sinon il faut choisir une autre composition hypothétique.

De toutes manières, il nous paraît toujours prudent en spectrométrie de masse pour des mélanges complexes, de vérifier les taux obtenus par un calcul basé sur des pics déterminés en refaisant le calcul à l'aide de pics secondaires.

On verra au paragraphe IV de nombreux exemples d'analyses de mélanges complexes, et au paragraphe précédent (II-1-6) on a déjà donné des exemples portant sur des mélanges H_2-N_2-CO-CO_2 (voir un spectre type en fig. 5).

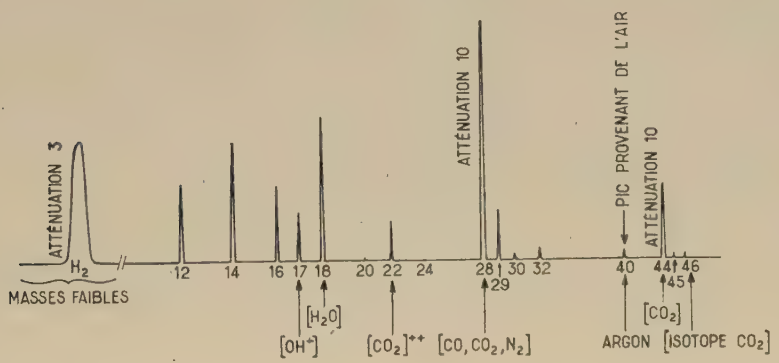


FIG. 5

Spectre de masse d'un mélange des gaz H_2–N_2–CO–CO_2

Mais il est une autre manière d'assurer et de faciliter les calculs fastidieux du spectromètre de masse. Elle consiste à analyser en parallèle un même échantillon gazeux par la technique citée et par chromatographie en phase gazeuse qui, si elle est moins précise en elle-même, permet des analyses qualitatives beaucoup plus faciles et sûres.

Nous verrons au paragraphe suivant ce qui concerne la chromatographie en phase gazeuse.

Rappelons pour terminer que l'analyse par spectrométrie de masse ne demande qu'une fraction de centimètre cube de gaz, et qu'elle est même susceptible de suivre une réaction en continu.

II-2-3. *Application de la chromatographie en phase gazeuse*

II-2-3-1. On sait que les techniques chromatographiques ont été pour la première fois appliquées aux gaz et aux vapeurs par MARTIN et SYNGE (29) en 1941. Depuis, ces procédés, surtout pendant les trois ou quatre dernières années, ont pris une extension extraordinaire, au point de supplanter un grand nombre de méthodes chimiques jusque là utilisées. Les raisons de ce développement considérable sont la simplicité relative du procédé, la rapidité des analyses, la possibilité de travailler à la fois qualitativement et quantitativement, le faible volume des prises d'essai, etc.

On sait aussi qu'il existe deux grandes catégories dans ces techniques, la chromatographie gaz-solide dans laquelle les séparations s'effectuent par les qualités d'adsorption vis-à-vis de gaz ou de vapeurs d'un adsorbant, plus ou moins activé,

tel que charbon actif, alumine, tamis moléculaires, gel de silice, et la chromatographie gaz-liquide, ou de partage, dans laquelle les séparations sont dirigées par la loi de Henry appliquée aux solubilités des divers éléments dans un liquide maintenu sous forme d'un film superficiel sur un support inactif, tel que brique réfractaire ou autre. La plus utilisée des deux est la chromatographie gaz-liquide car on est beaucoup plus maître des facteurs de l'épreuve que dans le cas des adsorbants. Mais en ce qui concerne les gaz permanents qui nous intéressent ici, elle est inapplicable car ils possèdent des solubilités en général beaucoup trop faibles dans la plupart des liquides pour permettre des séparations.

Par ailleurs une autre difficulté s'élève dès que l'on veut appliquer la chromatographie gaz-solide : le choix de l'adsorbant est limité au gel de silice si l'on veut séparer tous les gaz indiqués au paragraphe précédent; en effet, le gaz carbonique et le protoxyde d'azote sont adsorbés irréversiblement sur le charbon actif et les tamis moléculaires; quant au bioxyde d'azote, il est transmuté par catalyse avec les adsorbants, cités, sauf le gel de silice, et encore ne doit-on effectuer l'opération qu'en dessous de 0 °C. Malheureusement, il est assez difficile de préparer un gel de silice actif dans des conditions reproductibles, et nous avons été contraints d'étudier très longuement ce point afin de définir des limites d'utilisation. Supposant connues les généralités de la chromatographie en phase gazeuse, nous décrirons donc les procédés que nous avons établis pour les analyses des gaz de poudres.

II-2-3-2. *Conditions générales du chromatographe utilisé.*

Gaz porteur = hélium, débit 30 cm³/mn :
Pression d'entrée : 1,5 kg/cm² - pression de sortie : 1,0 kg/cm².
Colonne = diamètre intérieur 3 mm, longueur 3,50 m.
Température = — 30° à 0 °C.
Adsorbant = gel de silice activé, granulation AFNOR n^{os} 23-24 (0,160-0,200 mm).
Prise d'essai = 0,2 à 1,0 cm³ de gaz.
Détecteur = catharomètre à fil de platine ou de tungstène.
La figure 6 donne des exemples de chromatogrammes obtenus.

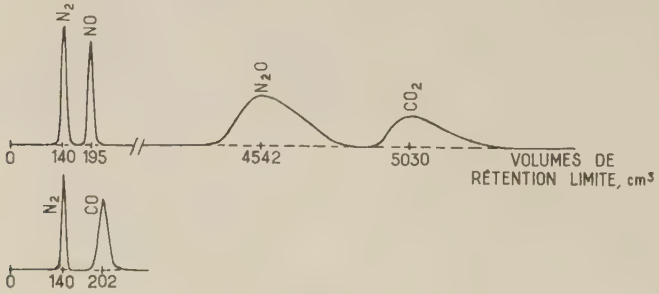


Fig. 6

Analyse d'un mélange de gaz de poudre par chromatographie en phase gazeuse (température : 20 °C)

II-2-3-3. *Analyse quantitative. — Mode de calcul.*

Le système de détection utilisé étant du type différentiel, la surface des pics obtenus est proportionnelle à la quantité de l'élément considéré dans le mélange. Les modes de calcul les plus employés sont au nombre de deux : normalisation

interne, dans lequel on additionne toutes les surfaces des pics d'un chromatogramme, puis on calcule la proportion du pic cherché par rapport à la somme; étalonnage interne, dans lequel on introduit dans le mélange un pourcentage connu d'un gaz ou d'une vapeur dont le pic n'interférera avec aucun des autres. Le calcul s'effectue en rapportant chaque surface de pic à celle du pic étalon.

Dans le cas des gaz permanents que nous considérons, la seule méthode vraiment pratique est celle de la normalisation interne, mais nous avons reconnu la nécessité absolue de mesurer avec précision les facteurs de réponse de chacun des gaz, car leurs conductibilités thermiques sont très différentes, même par rapport à l'hélium, gaz de référence. Nous avons établi ces facteurs de correction en analysant des mélanges deux à deux de chacun des gaz, préparés avec une grande pureté, par rapport à l'azote choisi arbitrairement comme ayant un coefficient de réponse égal à 1 par rapport à l'hélium. Il est très commode de préparer des mélanges dans lesquels les deux gaz auront la même pression partielle, le calcul du coefficient de réponse en sera facilité.

La mesure des surfaces de pics s'effectue le plus souvent en assimilant ceux-ci à des triangles isocèles et il est assez pratique de multiplier leur hauteur par la largeur à mi-hauteur. L'erreur introduite par cette assimilation à des triangles est assez faible. Mais dès que les pics sont un peu éloignés dans le chromatogramme, et c'est le cas de CO_2 et N_2O, ils ne sont plus du tout symétriques (c'est souvent un défaut de la chromatographie gaz-solide) et il faut alors planimétrer les pics, si l'on ne dispose pas d'un intégrateur.

Ceci explique l'affirmation du paragraphe précédent, que la chromatographie des gaz est moins précise pour l'analyse quantitative que la spectrométrie de masse. On peut chiffrer sa précision à $\pm$ 2,50 p. 100 environ pour un taux d'un gaz donné dans un mélange.

II-2-3-4. *L'activation du gel de silice. — Influence sur l'analyse.*

Les nombreuses études concernant l'activation des gels de silice ont montré qu'il est très difficile de les débarrasser de toute l'eau occluse ou adsorbée; il faut chauffer longuement à température élevée, mais sans exagérer cette température car vers 800 °C la structure du gel s'effondre et il devient totalement inactif.

D'autre part nous avons remarqué de curieux phénomènes par passage d'oxyde azotique NO sur nos gels de silice activés à température moyenne : les pics de NO étaient précédés d'un semi-pic inversé, avec diminution considérable du pic vrai; celui-ci finissait même par disparaître totalement par vieillissement de la colonne. Nous avons observé que l'on pouvait reproduire ce phénomène en balayant la colonne par un gaz humide avant analyse. Suivant les travaux de Barrer (1), à la température de l'épreuve (en dessous de 0 °C), il n'y a pas possibilité de transmutation de l'oxyde azotique, et nous avons pensé à une réaction avec l'eau du gel de silice, suivant :

$$4NO + H_2O \longrightarrow N_2O + 2NO_2H.$$

Effectivement, par piégeage des gaz séparés à la sortie du détecteur et analyse au spectromètre de masse nous avons vérifié l'exactitude de cette réaction, complétée par :

$$2NO_2H \longrightarrow N_2O + O_2 + H_2O.$$

Il convient donc d'éviter au maximum la présence d'eau dans le gel de silice, et nous proposons la préparation suivante : remplir la colonne de gel de silice soigneusement tamisé, après lavage et séchage à 110 °C; puis placer la colonne dans une étuve à 280 °C et balayer pendant au moins douze heures par de l'azote sec. D'autre part, la colonne se conservera mieux si on y maintient en permanence un courant de gaz sec, soit hélium, soit, par économie, azote entre les séries de mesures.

Nous donnerons, dans le tableau IX, quelques résultats comparatifs d'analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

TABLEAU IX

Analyse de gaz de poudre; chromatographie et spectrométrie

Échantillon	H_2		N_2		CO		CO_2	
	Chrom.	Spectr.	Chrom.	Spectr.	Chrom.	Spectr.	Chrom.	Spectr.
1.....	16,8	16,9	16,6	11,9	39,4	38,7	27,2	27,5
2.....	21	21,3	14	13,7	46,7	45,2	19	19,8
3.....	22,8	22,8	12,5	12,4	53,8	53,3	11,9	12,5
4.....	9,4	10,5	28,8	28,7	27,8	31,9	30,8	28,8

Répétons que la chromatographie en phase gazeuse permet des analyses qualitatives plus aisées que le spectromètre de masse et que la combinaison des deux méthodes est un outil analytique de grande puissance, en particulier pour tous nos problèmes de gaz permanents.

Signalons enfin que nous séparons le peroxyde d'azote par liquéfaction avant passage sur la colonne, car nous n'avons pas pu jusqu'à présent obtenir de bonnes conditions chromatographiques pour ce gaz.

III. ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE DIVERSES POUDRES PAR VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

Ce chapitre sera consacré aux études que nous avons menées sur l'évolution des poudres dans le temps, spécialement en leur faisant subir un vieillissement accéléré par élévation de température. Ces études avaient pour but immédiat de rechercher la durée de vie utile au stockage de diverses compositions et en même temps de comparer les épreuves jusqu'ici utilisées pour suivre l'évolution, ou en définir de nouvelles.

III-1. Conception générale de l'étude

Nous avons déjà indiqué que l'obligation de chauffer les esters nitriques ou les poudres à des températures relativement élevées, afin d'accélérer les phénomènes et de les rendre accessibles à la mesure dans des délais normaux, avait pour inconvénient de modifier éventuellement les réactions se produisant aux températures ordinaires. Nous savons aussi qu'il n'existe aucun « étalon de décomposition », dont l'évolution connue au stockage permettrait de définir immédiatement des normes aux épreuves à température élevée.

Nous avons donc entrepris l'étude sur deux principes de base :

1° Ne pas élever par trop la température du vieillissement accéléré.

2° Suivre l'évolution à diverses températures et essayer d'extrapoler à température ordinaire pour chacune des propriétés suivies par analyse au cours des étuvages.

Dans ce chapitre nous traiterons de poudres complètes, étudiées suivant ces principes, en réservant les recherches sur les esters nitriques seuls ou leurs mélanges pour le chapitre suivant.

III-2. Matériel utilisé

En ce qui concerne le vieillissement des poudres, nous avons comparé les résultats fournis par des étuvages en tubes ouverts à la pression atmosphérique, ou en tubes fermés par un bouchon de laiton muni d'un ressort, s'appliquant sur le tube par l'intermédiaire d'une rondelle de caoutchouc de qualité déterminée (tube de Vieille). Dans ce dernier tube nous avons montré en soudant un manomètre à mercure au corps de l'appareil que la pression des gaz atteint rapidement un équilibre qui se situe à 1,300 kg/cm^2 environ, grâce à l'écoulement gazeux qui se produit de façon constante entre la rondelle de caoutchouc et le tube de verre. (10 g de poudre dans un tube de même capacité, scellé, permettent d'atteindre une pression de 7 kg/cm^2 environ). Nous qualifierons ces tubes du vocable « semi-étanches ».

Tous ces tubes sont placés dans des blocs thermostatiques en duralumin, munis d'alvéoles, chauffés par des résistances noyées dans la masse et dont la température est réglée au 1/10 degré près par dilatation différentielle, entre le bloc lui-même et une tige d'alliage invar placée dans son axe. Précisons que la température indiquée dans chaque cas est celle d'un petit thermomètre placé dans un tube semblable à ceux décrits ci-dessus, lui-même introduit dans une alvéole.

Nous ne décrirons pas les appareils utilisés pour les diverses épreuves effectuées sur les échantillons de poudre, ils sont classiques, à l'exception de l'appareil de l'épreuve, dite « vacuum test » ou essai d'évolution gazeuse par chauffage sous vide. Il sera précisé au paragraphe III-7.

III-3. Présentation des essais. Échantillons étudiés

Les poudres choisies ont été étuvées pour vieillissement à 120, 110, 100, 90, 80, 70 et 60 °C. Nous avons défini sur la base de résultats antérieurs, des durées d'étuvage et suivant une périodicité déterminée à chaque température nous avons prélevé une partie de la poudre et effectué un certain nombre d'analyses.

Les périodicités de prélèvement furent les suivantes :

120° C	110° C	100° C	90° C	80° C	70° C	60° C
1 j	1 j	1 j	3 1/2 j	10 j	30 j	90 j

Tableau X

Composition des poudres étuvées

Échantillons	Numéro de référence	Nitrocellulose	Nitroglycérine	Nitroguanidine	Dinitrotoluène	Diphénylamine	Centralite	Diéthylphtalate	Bitartrate de K
		%	%	%	%	%	%	%	%
Poudres à simple base..	P 7	100	//	//	//	2,10	//	//	//
	P 8	95	//	//	//	2,10 en sus	//	//	5
	P 6	87	//	//	12	1 en sus	//	//	//
Poudres à double base..	P 1	58	42	//	//	//	//	//	//
	P 2	58	42	//	//	//	1,15	//	//
	P 3	67,5	23,5	//	//	//	en sus	//	//
	P 9 (3)	67,5	23,5	//	//	//	3	5,6	//
Poudres à la nitroguanidine	P 4 (1)	19	19	55	2 en sus	//	7	//	//
	P 5 (2)	22,5	22,5	55	2 en sus	//	//	//	//

(1) Échantillon étiré à l'aide de 0,6 % en sus de cire de Candelilla.
(2) Échantillon étiré à l'aide de 0,125 % en sus de cire de Candelilla et de 0,125 % en sus de stearine.
(3) Échantillon étiré à l'aide de 0,1 % de stéarine et contenant en outre 0,1 % de graphite.

En fait la durée totale pour chaque température n'est pas la même, car les poudres ne se conservent pas aussi longtemps à 120° qu'à 60 °C, et en pratique aux trois températures les plus élevées les échantillons sont plus ou moins détruits après quinze jours, alors qu'à 60° nous avons étuvé les poudres pendant deux ans.

Le tableau X ci-dessus montre les compositions détaillées des poudres étuvées dans cette série, choisies entre divers types classiques, dont des poudres à simple base, à double base et à la nitroguanidine.

Les chiffres donnés ici sont les valeurs nominales des poudres, mais les analyses ont fourni des chiffres précis qui serviront au tracé des diagrammes traduisant les résultats.

III-4. Épreuves effectuées

Sur chacun des échantillons prélevés nous avons effectué les épreuves citées au tableau ci-après.

Tableau XI

Epreuves effectuées sur les poudres

Poudres étuvées en tubes de Vieille :

a. A simple base = mesure du taux d'azote de la nitrocellulose, du taux de stabilisant, du taux de nitrosamine, du nombre colorimétrique, du taux d'alcool, du taux d'éther, épreuve au violet de méthyle à 134 °5.

b. A double base = mesure du taux d'azote de la nitrocellulose, du taux de stabilisant (sauf pour P2), du taux de nitrosamines, du nombre colorimétrique; mesure de la chaleur de combustion sous oxygène; épreuve au violet de méthyle à 120 °C.

c. A la nitroguanidine = mesure du taux d'azote de la nitro-cellulose, du taux de stabilisant (sauf P5), du taux de nitrosamine, du nombre colorimétrique; mesure de la chaleur de combustion sous oxygène; épreuve au violet de méthyle à 120 °C.

Poudres étuvées en tubes ouverts.

a. A simple base = mesure du taux d'azote de la nitrocellulose, du taux de stabilisant, du taux de nitrosamine, mesure de la viscosité des collodions; épreuve au violet de méthyle « V 2,5 » à 90 °C.

b. A double base = mesure du taux d'azote de la nitrocellulose, du taux de stabilisant (sauf pour P2), du taux de nitrosamine, du nombre colorimétrique; mesure de la viscosité des collodions; épreuve au violet de méthyle « V 2,5 » à 90 °C.

c. A la nitroguanidine = mesure du taux d'azote de la nitrocellulose du taux de stabilisant (sauf pour P5) du taux de nitrosamine, du nombre colorimétrique: mesure de la viscosité des collodions; épreuve au violet de méthyle « V2,5 » à 90 °C.

Les modes opératoires de ces épreuves sont connus, ou ont été décrits au chapitre précédent. Nous préciserons seulement les points suivants :

a. La mesure du taux d'azote de la nitrocellulose s'effectue après séparation de tous les autres constituants de la poudre. Pour ceci on extrait l'échantillon pendant 48 heures au Soxhlet par le chlorure de méthylène; le résidu est dissous dans l'acétone, puis reprécipité sous forme pulvérulente par de l'eau salée, avec distillation de l'acétone, et enfin il est extrait pendant 4 heures à l'eau au Kumagawa et séché 2 heures à 100 °C.

b. La mesure du taux de nitrosamines s'effectue par la méthode LÉCORCHÉ JOVINET (23).

c. La mesure des taux d'alcool et d'éther a été faite par la méthode FLEURY-LIOGIER (11).

d. La mesure de la viscosité des collodions s'effectue sur des dissolutions de 2 g de poudre dans 100 cm^3 d'acétate de butyle.

Après 48 heures de repos à l'obscurité on utilise un viscosimètre de BAUME-VIGNERON à 20 $\pm$ 0,1 °C.

III-5. RÉSULTATS. — ENSEIGNEMENTS APPORTÉS SUR LES ÉPREUVES EFFECTUÉES

III-5-1. Nous présenterons les résultats de toutes ces épreuves en une série de courbes d'évolution de divers facteurs étudiés, en fonction de la durée d'étuvage et en fonction de la température.

Une première série de diagrammes 1 à 3 comprend les évolutions de chaque facteur en fonction du temps, que nous avons représenté par son logarithme (durées exprimées en jours) afin de pouvoir comparer plus facilement les résultats obtenus aux diverses températures.

III-5-2. *Comparaison des courbes de dénitration*

Nous attachons une grande importance à ces courbes d'évolution du taux d'azote de la nitrocellulose de la poudre. En effet, sans que l'on puisse parler d'un « étalon » de stabilité, l'expérience nous a permis de constater qu'une dénitration importante (variable suivant le type de poudre) dans un temps donné et à une température moyenne (en général 90 °C) correspond à une poudre peu stable, et qui se décompose relativement rapidement à température ambiante. Nous comparerons donc volontiers les autres courbes d'évolution tracées à celles de dénitration. Nous admettrons qu'une épreuve quelconque dont l'évolution des résultats suit l'évolution du taux d'azote de la nitrocellulose de la poudre est valable pour donner des renseignements sur la décomposition de cette dernière.

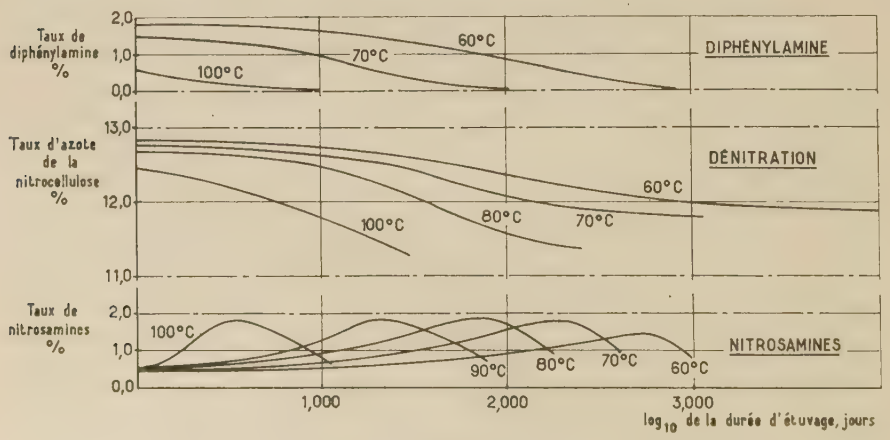


DIAGRAMME 1

Évolution de poudres à simple base étuvées

Dans le cas des compositions citées dans ce chapitre on ne constate pas de courbe de dénitration à allure exponentielle, que ce soit en tube ouvert ou en tube fermé. L'évolution a même allure dans les deux cas, mais plus accentuée sous pression, ce qui est normal.

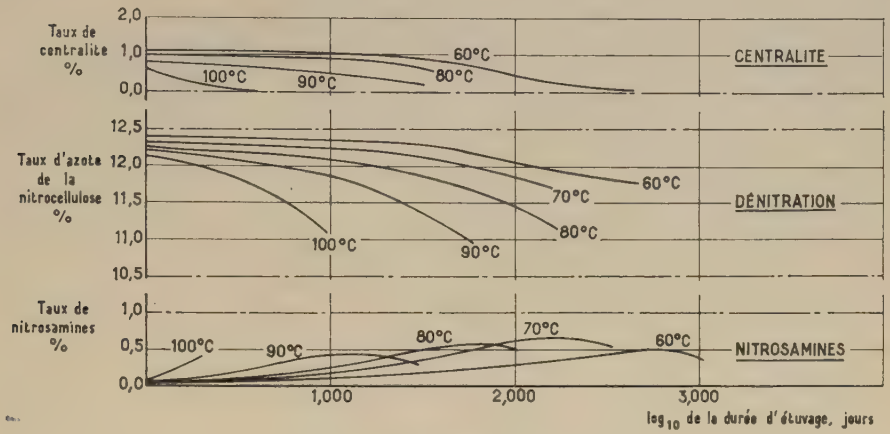


Diagramme 2

Évolution de poudres à double base étuvées

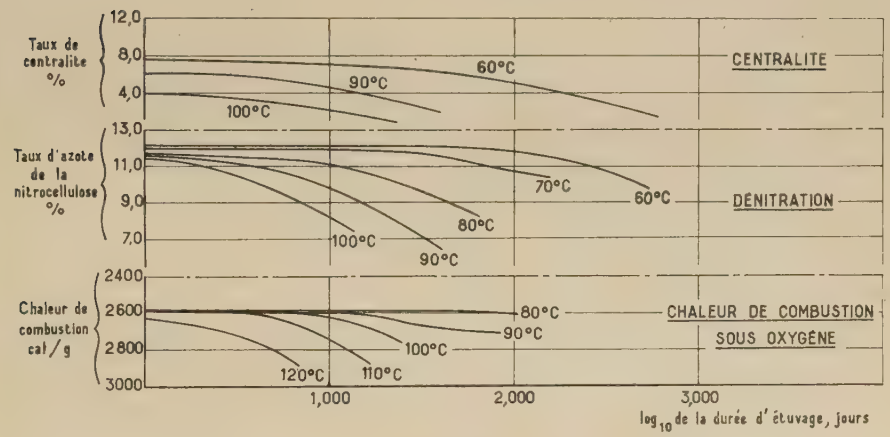


Diagramme 3

Évolution de poudres à la nitroguanidine, étuvées

III-5-3. *Taux de stabilisant résiduel*

En tubes fermés l'abaissement du taux de stabilisant, centralite ou diphénylamine, suit remarquablement l'évolution du taux d'azote de la nitrocellulose. Le parallélisme est moins bon en tubes ouverts, au-dessus de 90 °C, car la volatilisation du produit, en particulier de la diphénylamine, est loin d'être négligeable.

Suivant notre critère nous admettrons donc que le taux de stabilisant résiduel est une épreuve rendant bien compte de l'évolution de la poudre. Mais nous

noterons que dans le cas des poudres à la diphénylamine il convient de mesurer la somme diphénylamine + N-nitrosodiphénylamine, car la diphénylamine libre décroît très vite jusqu'à zéro, tout en étant partiellement remplacée progressivement par la nitrosodérivé (voir paragraphe ci-après).

III-5-4. *Evolution du taux de nitrosamines*

Dans tous les cas nous observons que le taux de N-nitrosodiphénylamine des poudres à simple base présente une courbe à maximum. Le phénomène s'explique parfaitement si l'on admet les réactions successives décrites au chapitre I-4-2. On remarquera aussi que le maximum de ce taux est atteint quand le taux de diphénylamine libre arrive à zéro. On peut donc savoir sur quelle partie de la courbe d'évolution des nitrosamines on se place pour une poudre donnée, en mesurant en même temps le taux d'amine libre résiduelle.

En tube fermé le maximum de nitrosodiphénylamine correspond à 80 à 85 % de la diphénylamine initiale transformée. Le restant est probablement déjà plus nitré. Néanmoins à 60° le maximum se situe plus bas, sans doute parce que les vitesses de réaction des produits plus nitrés diminuent moins que celle de la nitrosation.

Les dérivés nitrosés de la centralite présentent aussi un taux maximum, observé pour la poudre P2 à faible taux de stabilisant initial, mais il n'est pas atteint dans les temps d'étuvage pratiqués pour les poudres P3 ou P9 à taux de centralite plus élevés.

III-5-5. *Évolution de la chaleur de combustion sous oxygène*

Là encore nous constatons des courbes de même allure que les courbes de dénitration, avec un certain retard, normal si on considère que la mesure du taux d'azote ne s'adresse qu'à un des éléments de la poudre, alors que la chaleur de combustion est celle de l'ensemble, y compris des constituants à évolution très faible, ou nulle, ceci joint au fait que l'azote perdu par la nitrocellulose se retrouve, au moins partiellement, fixé par le stabilisant, donc participe toujours à la chaleur de combustion de l'ensemble.

Nous reviendrons un peu plus tard sur cette propriété constatée d'évolution d'une mesure thermodynamique de la poudre, et qui nous paraît très intéressante et susceptible d'applications.

III-5-6. *Evolution des autres épreuves*

L'évolution du nombre colorimétrique n'est guère utilisable que pour les poudres à la nitroguanidine étuvées en tubes ouverts. L'interprétation en est souvent gênée par des colorations auxiliaires se développant dans la poudre.

L'évolution de la viscosité des collodions n'est pas nette, beaucoup de facteurs entrent en jeu et, au moins dans les conditions de l'essai, on ne peut en tirer aucun enseignement.

L'évolution des taux d'alcool et d'éther des poudres B a surtout un caractère indicatif; on sait que ces solvants résiduels sont retenus dans la poudre par des phénomènes en partie purement physiques, par exemple par leur encombrement moléculaire. Leur départ au cours du vieillissement par étuvage peut être lié à

la dilatation des pores de la surface des échantillons. Curieusement, toutefois nous noterons que la courbe d'évolution de l'éther, au contraire de celle de l'alcool, suit de très près la dénitration de la nitrocellulose.

Reste l'évolution des résultats des épreuves de mesure de la stabilité = l'étude entreprise a surtout comme conclusion la faillite de l'épreuve au violet de méthyle à 120° ou 134°5 comme indicatrice de l'état de décomposition d'une poudre. En début de vieillissement l'abaissement de la durée de l'épreuve suit normalement la dénitration de la nitro-cellulose, mais ensuite il n'existe plus aucun rapport entre les deux courbes. Le parallélisme est meilleur en ce qui concerne l'épreuve au violet de méthyle « V 2,5 » à 90 °C, sans doute parce que la température de l'essai est moins élevée, donc plus proche des températures de vieillissement. Nous verrons d'ailleurs dans un chapitre ultérieur (IV-2) une explication possible du fait que l'épreuve au violet de méthyle donne des renseignements valables en début de décomposition.

III-6. Enseignement sur la cinétique de décomposition des poudres

III-6-1. Une seconde série de courbes (diagrammes 4 à 9) présente, pour quelques-unes des épreuves effectuées, l'évolution de la mesure pour une même durée, en fonction de la température. Ces courbes sont tracées en portant en ordonnées le logarithme de la vitesse de réaction et en abcisses l'inverse de la température absolue. En cinétique chimique la pente de ces courbes, qui sont des droites, permet de calculer l'énergie d'activation nécessaire à la réaction (formule d'Arrhenius).

$$V = Be^{-\frac{E}{RT}}.$$

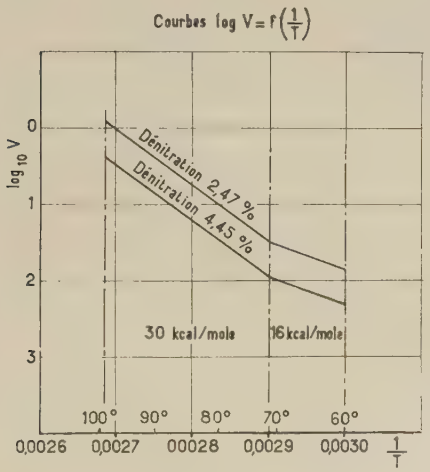


Diagramme 4

Poudre à simple base

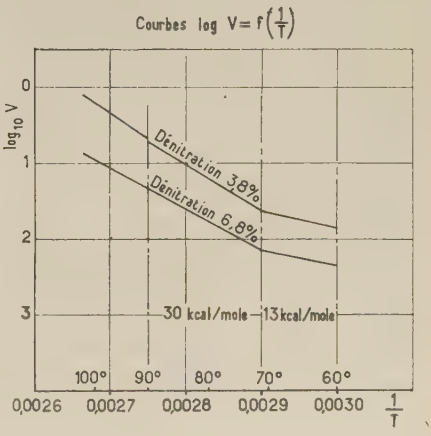


Diagramme 5

Poudre à simple base et dinitrotoluène

Ici nous avons affaire à des mélanges complexes et à des réactions en phase solide ou semi-gélatinisées, et ce calcul perd sa valeur absolue. Nous avons tout

de même pensé que le chiffre obtenu par un calcul analogue avait une valeur comparative et nous l'appellerons dans ce qui va suivre, afin d'éviter toute confusion « énergie d'activation apparente ».

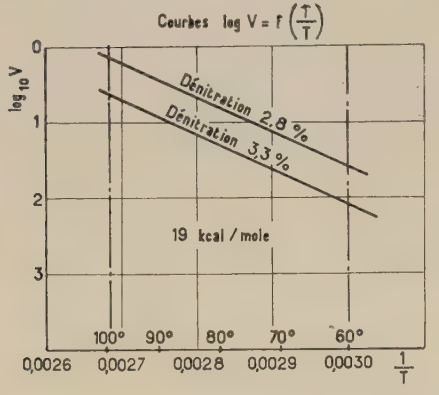


Diagramme 6

Poudre à 42 % de nitroglycérine

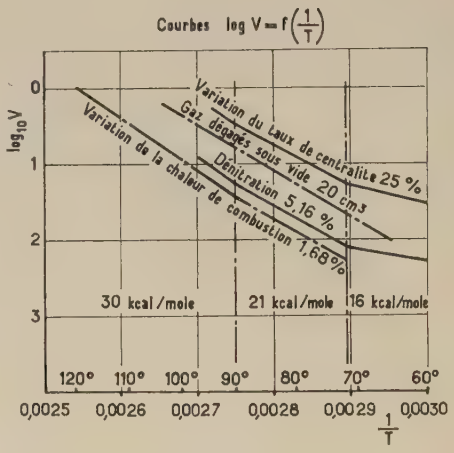


Diagramme 7

Poudre à 24 % de nitroglycérine

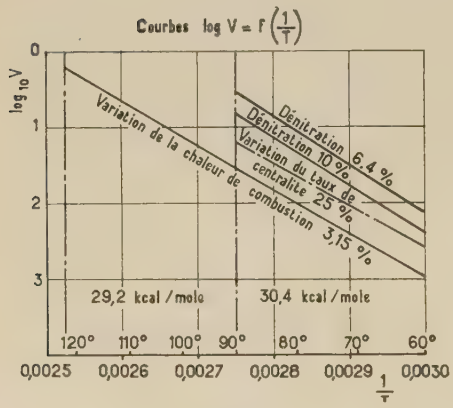


Diagramme 8

Poudre à la nitroguanidine/centralite

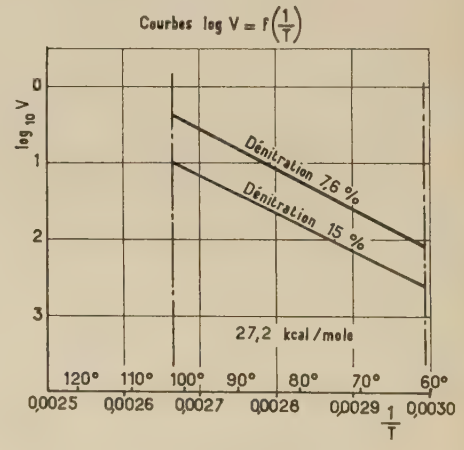


Diagramme 9

Poudre à la nitroguanidine sans centralite

III-6-2. *Coefficient de température*

On admet généralement (24) que le coefficient à appliquer pour relier les propriétés d'une poudre à une certaine température aux mêmes propriétés à une autre température est 1,84 par 5 °C. Cependant ceci n'est pas valable pour tous les intervalles de températures.

Tableau XII

Coefficients de température des poudres étudiées

Température	Poudres B (à simple base)	Poudres à double base		Poudres à la nitroguanidine	
		20 à 40 % nitroglycérine	40 à 55 % nitroglycérine	Sans centralite	Avec centralite
60°	$\frac{J_a}{J_b} = 1{,}84^{\frac{b-a}{10}}$	$\frac{J_a}{J_b} = 1{,}84^{\frac{b-a}{10}}$	$\frac{J_a}{J_b} = 1{,}83^{\frac{b-a}{10}}$	$\frac{J_a}{J_b} = 2{,}50^{\frac{b-a}{10}}$	$\frac{J_a}{J_b} = 3{,}16^{\frac{b-a}{10}}$
70°	↓	↓	↓	↓	↓
80°	↓	$\frac{J_a}{J_b} = 2{,}50^{\frac{b-a}{10}}$	↓	↓	↓
90°	$\frac{J_a}{J_b} = 2{,}88^{\frac{b-a}{10}}$	↓	↓	↓	↓
100°	↓	↓	↓	↓	↓
110°	↓	$\frac{J_a}{J_b} = 2{,}60^{\frac{b-a}{10}}$	↓	$\frac{J_a}{J_b} = 3{,}33^{\frac{b-a}{10}}$	↓
120°	↓	↓	↓	↓	↓

J_a = nombre de jours nécessaires pour atteindre une variation donnée à la température a°C.

J_b = nombre de jours nécessaires pour atteindre la même variation à la température b°C.

L'étude en tubes ouverts a permis de calculer les coefficients suivants pour une poudre à double base (à partir de l'évolution du taux de centralite) :

de 60° à 80 °C : 1,65 pour 5° C,
de 80° à 100 °C : 1,85 pour 5 °C.

L'étude en tubes fermés « semi-étanches » donne des précisions supplémentaires et nous avons pu calculer des coefficients qui figurent au tableau suivant. Nous avons trouvé les mêmes résultats à partir des courbes de dénitration que des courbes d'abaissement du taux de centralite, ou de variation de la chaleur de combustion sous oxygène, ou d'évolution du taux de nitrosamine.

Il est intéressant de noter que les poudres à double base chargées en nitroglycérine (50 % environ de la poudre) ont le même coefficient dans tout l'intervalle étudié. Nous verrons plus loin que cela peut être expliqué par le fait que c'est la décomposition de la nitroglycérine qui prévaut sur celle de la nitrocellulose, au moins au début de l'évolution thermique, et qu'elle est sans doute de la même nature quelle que soit la température.

III-6-3. *Energies d'activation apparentes*

Dans le tableau XIII suivant nous donnons les énergies d'activation apparentes calculées comme nous l'avons indiqué à l'aide des courbes $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ où v est la vitesse de réaction, calculée ici par rapport à l'évolution de plusieurs des constituants ou propriétés déterminées des poudres étudiées.

TABLEAU XIII

Energies d'activation apparentes à diverses températures

Température	Poudres B (à simple base)	Poudres à double base		Poudres à la nitroguanidine	
		25 à 40 % nitroglycérine	40 à 55 % nitroglycérine	Sans centralite	Avec centralite
°C					
60.....	15 kcal/mole	16 kcal/mole	19 kcal/mole	27 kcal/mole	30 kcal/mole
70.....	↓	↓			
80.....	↓	21 kcal/mole	↓	↓	↓
90.....	30 kcal/mole	↓		↓	
100.....	↓	↓			
110.....	↓	30 kcal/mole	↓	37 kcal/mole	↓
120.....	↓	↓		↓	

Les valeurs indiquées ici sont bien du même ordre, pour les mêmes températures, que celles que nous avons signalées dans la bibliographie du chapitre I, mesurées en général par des moyens très différents.

On voit nettement par l'examen des deux tableaux XII et XIII que les mécanismes de réaction peuvent varier assez considérablement d'une température à l'autre. Rien ne prouve évidemment qu'il n'y aurait pas une ou plusieurs autres

variations entre 60° et la température ordinaire de stockage. C'est donc une confirmation de la nécessité de ne pas utiliser des épreuves de mesure de la stabilité effectuées à des températures pas trop élevées, et d'autre part de la nécessité d'être très prudent quand on veut extrapoler des résultats d'étuvages aux températures ordinaires. Il convient de prendre une marge de sécurité importante.

Notons aussi que les poudres à la nitroguanidine se comportent de façon très différente des poudres à double base ordinaires et il ne paraît pas possible de prévoir leur comportement à partir des propriétés connues de celles-ci.

III-7. Épreuves complémentaires. Évolution gazeuse par chauffage sous vide

III-7-1. Au chapitre I-3, décrivant les principales épreuves utilisées par les fabricants de poudres pour contrôler leur stabilité nous avons mentionné le « Vacuum test », épreuve dans laquelle on chauffe à 90° ou 100 °C, sous vide, dans un tube spécial, 5 g de poudre, et on note le volume des gaz dégagés (ramenés aux conditions normales) après 4 heures de chauffage.

Il nous a paru que le fait de noter ce seul point de la décomposition pouvait donner des idées fausses sur l'évolution de la poudre, et nous avons modifié l'épreuve en étuvant une quantité 10 fois plus faible de poudre, mais en suivant l'évolution gazeuse jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit rétablie dans le tube (30 cm³ de gaz environ).

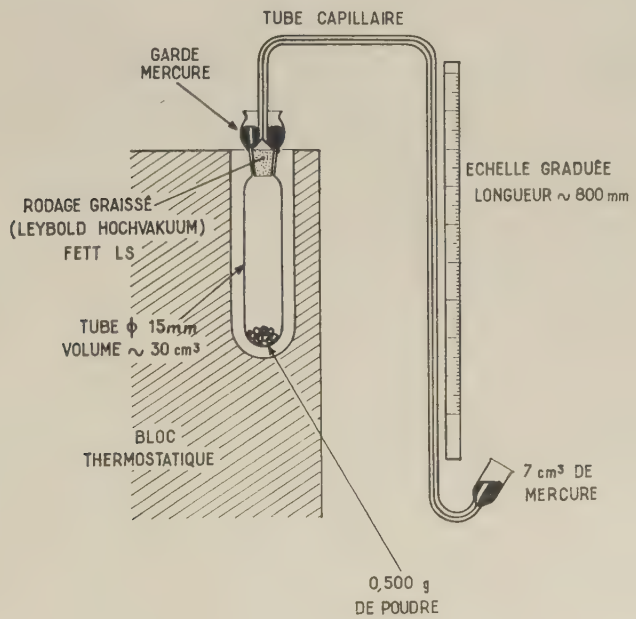


Fig. 7

Appareil pour mesure de l'évolution gazeuse par chauffage sous vide

Nous avons effectué de nombreuses épreuves sur les poudres décrites dans ce même chapitre, et aussi sur des esters nitriques seuls, ou en mélange avec divers

constituants. Les renseignements obtenus sur ces derniers seront donnés plus loin, mais nous donnerons ici les courbes tracées pour diverses poudres à l'aide de l'appareil ci-contre dont le fonctionnement est évident.

Précisons toutefois que le vide y est fait au travers du mercure contenu dans la coupelle inférieure et que le volume des gaz contenus dans le tube capillaire, donc hors de l'étuve, est très petit par rapport au volume du tube de chauffage.

La formule de calcul du volume des gaz dégagés, ramené aux conditions normales de température et de pression, est la suivante :

$$V_{cm^3} = [A + C\,(B - H)]\left[\frac{273\,P}{760\,(273 + t)}\right].$$

avec :

A = volume du tube de chauffage moins volume occupé par la poudre.
B = longueur totale, en mm, du tube capillaire moins hauteur verticale du mercure dans la coupelle au moment de la mesure.
C = volume unitaire du tube capillaire, en cm^3/mm.
H = différence des hauteurs verticales du mercure dans le tube capillaire et la coupelle au moment de la mesure.
P = lecture barométrique au moment de la mesure moins H, en cm.
t = température au moment de la mesure, en °C.

Il convient à chaque mesure de retrancher de ce volume V le volume V_1 calculé en fonction des conditions relevées au moment où le tube est placé dans l'étuve, après y avoir fait le vide.

Cette formule est compliquée et n'est pas logarithmique, mais son utilisation peut être facilitée par l'emploi des tableaux de calcul, et aussi par le fait que nous verrons que les courbes que nous tracerons sont essentiellement comparatives, ce qui permet, si on emploie toujours les mêmes tubes d'épreuve de simplifier quelque peu ladite formule.

III-7-2. Nous présenterons donc une série de courbes (diagrammes 10 à 12) donnant l'évolution gazeuse par chauffage sous vide de diverses poudres à des températures allant de 80° à 110 °C. Pour toutes ces courbes sont portées en abcisses les durées de chauffage et en ordonnées les volumes gazeux calculés comme ci-dessus.

Une première constatation s'impose : l'évolution gazeuse montre une pente d'autant plus rapide que la température est plus élevée. En l'absence de stabilisant elles présentent une allure exponentielle nette, mais dès que la poudre contient un stabilisant tel que la centralite elles sont pendant très longtemps pratiquement confondues avec des droites, surtout si la température est peu élevée. Une augmentation du taux de stabilisant se traduit par une diminution nette de la pente de ces courbes.

On est donc fondé à admettre que toute poudre dont la courbe d'évolution gazeuse a une pente moins accentuée que celle d'une autre poudre prise comme témoin est plus stable. Mais ceci n'est pas forcément vrai au début de la décomposition et nous avons pu constater que certaines courbes se recoupent, l'une d'entre elles présentant par exemple des points d'inflexion. On risquerait donc de faire une erreur en se bornant à noter le volume dégagé après un certain temps de chauffage et l'allure générale de la courbe est beaucoup plus significative. Néanmoins

un fait empêche de considérer l'épreuve telle qu'elle est décrite comme suffisante pour rendre compte de la stabilité d'une poudre : nous avons pu constater dans quelques cas, en poursuivant l'épreuve au-delà des 30 cm³ de gaz dégagés indiqués ici, des courbures brutales avec même, quelquefois, des inflammations. Il faudrait donc pouvoir poursuivre l'épreuve jusqu'à la décomposition totale, mais la durée en est alors considérable et interdit de considérer cette épreuve comme une épreuve de contrôle. Elle doit être réservée à la recherche.

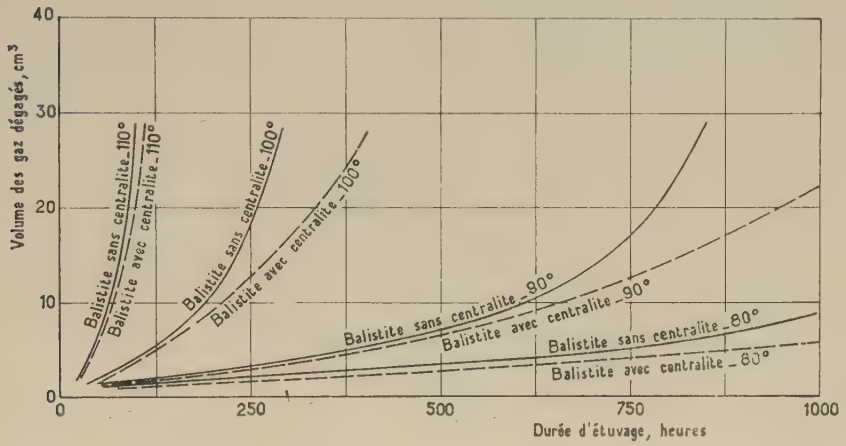


Diagramme 10

Évolution gazeuse, par chauffage sous vide, de balistites, à diverses températures

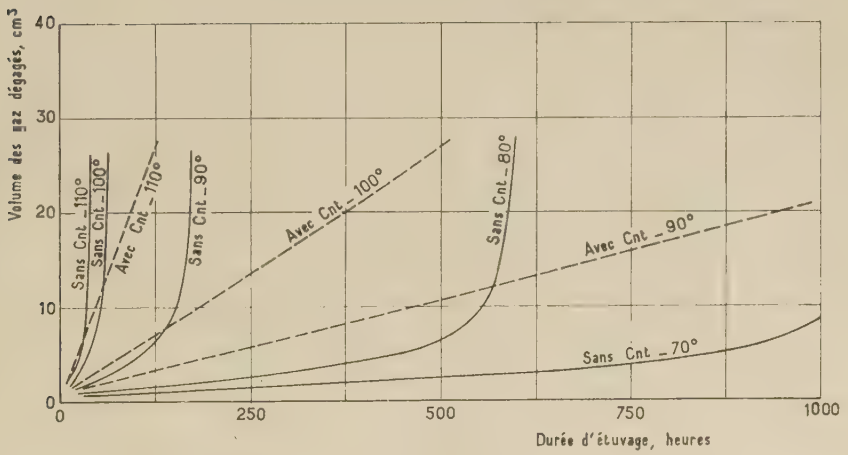


Diagramme 11

Évolution gazeuse, par chauffage sous vide, de poudres à la nitroguanidine, à diverses températures

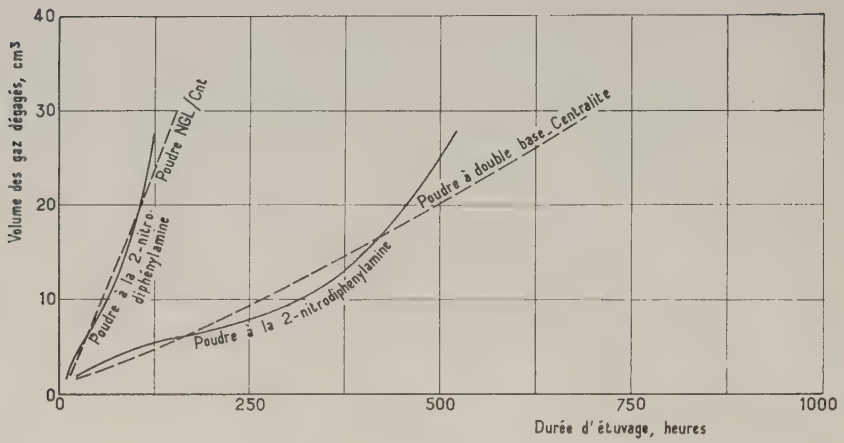


Diagramme 12

Évolution gazeuse, par chauffage sous vide, de poudres diverses

III-7-3. Cependant, nous pensons que l'épreuve limitée que nous avons décrite peut être d'un excellent secours pour déterminer assez rapidement la valeur d'une formule de poudre, en l'associant à une épreuve de dénitration, par exemple. Et cette opinion est basée sur l'essai suivant : nous avons tracé les courbes d'évolution gazeuse d'une même poudre à des températures allant de 80° à 110°; nous fixant sur un taux de gaz dégagé donné, nous avons tracé comme précédemment les courbes $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et calculé les énergies d'activation apparentes. Nous avons pu constater qu'elles étaient exactement celles que nous avions calculées à l'aide des courbes de dénitration, des courbes d'évolution du taux de centralite ou de la chaleur de combustion sous oxygène. Le tableau XIV en donne quelques exemples.

Tableau XIV

Comparaison des énergies d'activation apparentes calculées par diverses méthodes (kcal/mole)

Poudres	Dénitration	Chaleur de combustion	Stabilisant	Chauffage sous vide
À la nitroguanidine/centralite.....	30,4	29,2	28,7	31,5
À double base (40 à 55 % nitroglycérine).	19,0	19,7	21,5	20,2
À double base (25 à 40 % nitroglycérine) :				
de 60 à 80 °C.....	16,0		17,5	
de 80 à 110 °C.....	21,0	21,6	21,0	25,0
de 110 à 120 °C.....		30,0		

Toutes ces évolutions de constituants ou de propriétés des poudres semblent bien procéder du même mécanisme de réaction et chacune d'entre elles, ou mieux leur combinaison, rend compte de la stabilité de la poudre.

III-7-4. Par ailleurs l'examen de la courbe d'évolution gazeuse par chauffage sous vide peut apporter des renseignements sur les mécanismes mêmes de la réaction par la considération des changements de pentes voire des points d'inflexion que l'on peut observer. Ceux-ci se produisent au moment de disparition ou d'apparition de certains dérivés, actifs vis-à-vis des gaz dégagés, en particulier des dérivés successifs des stabilisants. Un exemple typique en est donné dans la courbe d'évovolution d'une poudre à double base stabilisée à la 2-nitrodiphénylamine (diagramme 14).

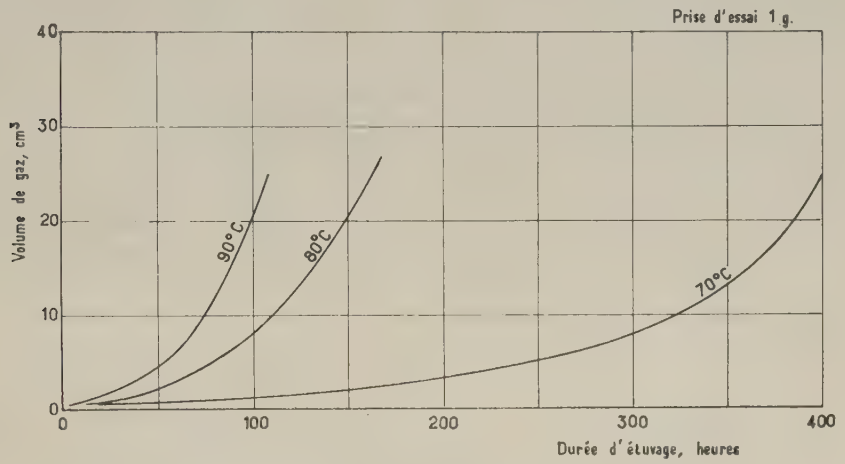


Diagramme 13

Évolution gazeuse de la nitroglycérine chauffée sous vide

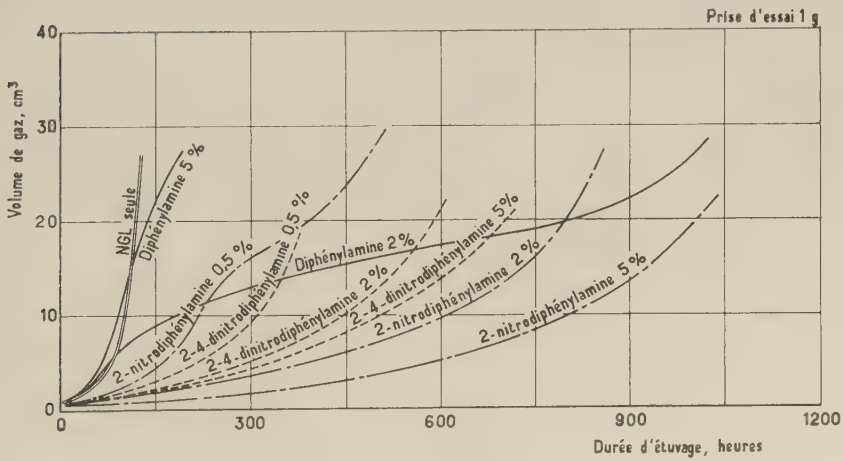


Diagramme 14

Influence du pourcentage de diphénylamine ou de ses dérivés sur l'évolution gazeuse de la nitroglycérine chauffée sous vide à 90 °C

III-8. Conclusions. — Épreuves apportant des renseignements sur la stabilité des poudres

III-8-1. Dans ce chapitre nous n'apportons pas une réponse précise et définitive à la question posée en tête de ce travail, à savoir comment mesurer exactement la stabilité chimique d'une poudre. Néanmoins nous pouvons préconiser un certain nombre d'épreuves qui suivent convenablement l'évolution de la poudre. Elles permettent de savoir si celle-ci peut être conservée encore un certain temps à température ordinaire, ou bien si une nouvelle composition essayée donne des garanties de stabilité.

Ce sont, en les classant en épreuves d'étude et en épreuves de contrôle :

III-8-2. *Épreuves d'étude*

Dénitration, soit en suivant celle-ci à une température moyenne, 90° par exemple, et en comparant la courbe obtenue à un témoin déterminé, soit en effectuant une étude à diverses températures, analogue à celle qui vient d'être décrite. Cette dénitration s'effectuera en tubes semi-fermés, comme décrits plus haut, et non pas en tubes ouverts (voir III-5-2).

Chauffage sous vide, avec mesure du volume des gaz dégagés : il sera intéressant de pratiquer l'épreuve à deux températures différentes et de la combiner avec l'épreuve de dénitration ci-dessus.

III-8-3. *Épreuves de contrôle*

Mesure du taux de stabilisant résiduel : on peut considérer comme dangereuse toute poudre ayant consommé tout son stabilisant. De la connaissance du taux initial et du taux à un instant donné on peut prévoir, par l'application des formules données au tableau XII, en prenant une marge de sécurité, le moment où interviendra cette disparition. Précisons que dans le cas du stabilisant diphénylamine il faut tenir compte du fait que les premiers termes des dérivés sont aussi d'excellents stabilisants.

Mesure de la chaleur de combustion sous oxygène; son relèvement indique une décomposition. Toutefois il n'est pas possible actuellement de fixer un taux limite de relèvement à appliquer.

NOTA. — *Nous ne prétendons nullement que la liste donnée ici est limitative En particulier il conviendrait d'y ajouter l'épreuve de surveillance à 65,5 °C, qui fait l'objet d'une étude systématique actuellement, mais dont certains organismes étrangers ont déjà souligné tout l'intérêt.*

III-8-4. Cette partie d'étude, basée sur les phénomènes globaux de la décomposition des poudres, nous a permis par ailleurs d'obtenir quelques renseignements sur les mécanismes de réaction et sur leurs modifications suivant les températures. C'est pour tenter de préciser des mécanismes que nous décrirons ci-dessous des essais effectués sur les esters nitriques mêmes ou sur certains de leurs mélanges.

IV. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES ESTERS NITRIQUES

Nous avons donné au chapitre I quelques mécanismes de décomposition proposés par différents auteurs pour la décomposition thermique d'esters nitriques tels que le nitrate de méthyle, le nitrate d'éthyle, la nitroglycérine et la nitrocellulose. Cependant ces données correspondent à des conditions déterminées, quelquefois assez différentes de celles dans lesquelles se trouvent les poudres contenant ces esters. D'autre part les mécanismes proposés sont souvent basés sur des hypothèses, plutôt que sur des analyses complètes des produits de la réaction. C'est pourquoi nous avons repris cette étude pour y apporter la contribution d'autres conditions de décomposition, avec l'utilisation de méthodes d'analyse très précises, notamment des gaz dégagés.

Dans une première partie nous indiquerons comment se comportent des esters nitriques en présence de certains constituants des poudres. Nous nous bornerons à leur évolution globale, sans chercher à déterminer les équations de réactions chimiques; nous soulignerons les enseignements que ces études nous apportent sur les mécanismes cinétiques et leur variation avec la température de vieillissement.

Dans une seconde partie, au contraire, nous aborderons l'étude complète de la décomposition thermique des esters nitriques purs, avec détermination des produits formés, notamment des divers gaz. Les travaux décrits ici ne constituent pas un ensemble achevé, mais plus particulièrement nous avons essayé de connaître l'influence de la position des groupements nitratés dans une chaîne d'esters aliphatiques. Cette influence stérique peut être différente suivant que les alcools d'origine sont primaires ou secondaires.

IV-1. Évolution globale d'esters nitriques. — Influence de certains corps

Il s'agira ici tout spécialement de la nitrocellulose et de la nitroglycérine, et les adjuvants dont nous rechercherons l'influence seront les divers constituants des poudres indiqués plus haut, notamment les stabilisants.

IV-1-1. *Moyens d'étude*

Nous avons retenu dans cette partie de notre travail l'épreuve que nous avons décrite au chapitre précédent sous le nom de « mesure de l'évolution gazeuse par chauffage sous vide » (III-7).

L'appareillage utilisé est identique à celui qui a été décrit, et le mode opératoire et la formule de calcul restent valables. Cependant, dans le cas des esters nitriques liquides nous effectuerons l'épreuve sur 1 g de substance, quantité qui nous a donné les courbes les plus intéressantes dans un temps relativement réduit. Les nitrocelluloses ont été pastillées à la presse afin que leur surface totale ne soit pas trop supérieure à celle des poudres complètes.

Des essais préliminaires nous ont montré l'intérêt d'effectuer les étuvages à 80° et 90 °C sur la nitroglycérine, 100 et 110 °C sur la nitrocellulose. Des températures inférieures seraient souhaitables, et elles ont été utilisées dans certains cas, en particulier pour étudier le comportement des produits purs, mais leur durée considérable a interdit de les employer pour la recherche de l'influence des constituants, nous contentant d'une comparaison avec les courbes obtenues pour les produits purs.

IV-1-2. *Essais effectués*

Le tableau XV ci-dessous résume les essais effectués dans le cadre de cette étude. On y verra une recherche systématique de l'influence du taux de stabilisant, de la nature du stabilisant, etc.

Les résultats sont présentés en une série de courbes (diagrammes 13 à 22) parmi lesquelles figure toujours la courbe d'évolution de la nitroglycérine, ou celle de la nitrocellulose, sans adjuvant, à titre de comparaison, afin de mieux discerner l'influence des divers constituants.

TABLEAU XV

Chauffage sous vide d'esters nitriques et de constituants des poudres

Ester nitrique	Constituant ajouté	Température
		°C
Nitrocellulose, 0,500 g..	0	80–90–100–110
	Diphénylamine, 2 %	100–110
	Centralite, 2 %	100–110
	2-nitrodiphénylamine, 2 %	100–110
	N-nitrosodiphénylamine, 2 %	100
	Nitroguanidine, 2 %	110
Nitroglycérine, 1,000 g.	0	70–80–90
	Diphénylamine, 2 %	80–90
	Diphénylamine, 5 %	90
	N-nitrosodiphénylamine, 2 %	80–90
	2-nitrodiphénylamine, 0,5 %-5 %	90
	2-nitrodiphénylamine, 2 %	80–90
	2-4-dinitrodiphénylamine, 0,5 %-2 %-5 %	90
	Acétyldiphénylamine, 2 %	80–90
	Diphénylformamide, 2 %	80-90
	Centralite, 2 %	80–90
	Acardite I, 2 %	90
	Nitroguanidine, 2 %	80–90
	Nitroguanidine, 1 %	90
	Éthylnitroguanidine, 2 %	90
	Diméthylnitroguanidine, 2 %	90
	Nitroguanidine, 1 % + centralite, 1 %.	90
	Nitroguanidine, 1 % + 2-nitrodiphénylamine, 1 %.	90

Grâce aux étuvages à diverses températures des produits purs nous avons pu également tracer les courbes du logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue, en nous basant sur des volumes déterminés de gaz dégagés.

Notons qu'au cours de ces essais, pourtant souvent de très longue durée, nous n'avons jamais observé de décomposition entraînant une inflammation, déflagration ou explosion. La raison en est sans doute le grand volume du tube par rapport au volume de l'échantillon, lui-même possédant une grande surface de chauffe par rapport à son propre volume, donc permettant de bons échanges thermiques.

IV-1-3. *Enseignements apportés par ces essais*

Nous avons classé les diagrammes 13 à 22 en essayant de mettre en évidence les influences des diverses fonctions des corps introduits et de classer ceux-ci suivant leur pouvoir stabilisant. Nous examinerons tous ces cas les uns après les autres. Nous pensons que, si ces courbes ne fournissent que des résultats globaux d'évolution par chauffage et si même elles ne contiennent pas la totalité de l'évolution (qui sera vue au chapitre suivant), les résultats obtenus présentent un assez grand intérêt et donnent déjà des indications sur les mécanismes de réaction.

IV-1-3-1. Nitroglycérine pure. — Les diagrammes 13 et 22 nous montrent une décomposition nécessitant une énergie d'activation de 12 kcal/mole entre 70° et 80 °C et 26 kcal/mole entre 80° et 90 °C. Ce résultat est en accord avec les valeurs indiquées dans notre introduction : 40 kcal/mole vers 100 °C, 50 kcal/mole vers 200 °C. Il y a donc de fréquentes variations du mécanisme en fonction de la température d'étuvage. Notons que nous n'avons jamais vu apparaître de peroxyde d'azote NO_2 (vapeurs nitreuses) dans les tubes au cours du chauffage.

IV-1-3-2. Influence de la diphénylamine et de ses dérivés sur la nitroglycérine. — Le diagramme 14 présente des courbes d'un grand intérêt et qui confirment des points déjà connus, ce qui est un argument en faveur de la validité de la méthode. Tout d'abord on voit qu'un pourcentage assez fort de diphénylamine entraîne un dégagement gazeux important, au moins au début de la décomposition. La raison en est certainement l'hydrolyse de la nitroglycérine par cette amine dont nous avons signalé la basicité non négligeable. Par contre l'apparition d'un point d'inflexion très marqué pour des pourcentages moins élevés correspond à la trasnformation rapide de la diphénylamine en ses dérivés plus ou moins nitrés, plus stabilisants qu'elle-même.

Très logiquement, si l'on se réfère aux indications que nous avons données au chapitre I-3 sur les mécanismes de stabilisation de ces dérivés, nous pouvons classer dans l'ordre suivant, par rapport au pouvoir stabilisant défini par la pente de la courbe de dégagement gazeux pour un volume choisi (10 cm^3 par exemple) :

N-nitrosodiphénylamine (diagramme 15) > 2-nitrodiphénylamine > 2-4 dinitrodiphénylamine.

Pour tous ces dérivés la stabilisation obtenue est proportionnelle au pourcentage introduit du corps par rapport à la nitroglycérine.

On voit aussi, en diminuant considérablement le pourcentage du stabilisant, apparaître un point d'inflexion pour la 2-nitrodiphénylamine. Ceci laisse présager qu'un tracé complet de la courbe d'évolution de la nitroglycérine additionnée de

diphénylamine en quantité assez faible, comportera une série de points d'inflexion, très précieux pour indiquer les moments d'apparition des dérivés, ou du moins les moments auxquels leur influence propre devient prépondérante.

IV-1-3-3. Comparaison de divers stabilisants de la nitroglycérine. — Les diagrammes 15 et 17 montrent tout d'abord que, dans la limite de l'épreuve décrite dans ce chapitre, l'action de la centralite (que l'on peut par commodité considérer comme un stabilisant-étalon) se traduit par un dégagement gazeux relativement abondant, mais déterminant une droite, donc sans aucune accélération de la décomposition dans un temps déjà considérable.

Les autres corps essayés donnent assez souvent des dégagements gazeux moins abondants en début de décomposition (ce qui peut être utile dans certains cas) mais leur courbe conserve une allure exponentielle. Tôt ou tard elle finit par recouper celle de la centralite, ce qui conduit donc à considérer ces produits comme moins bons stabilisants, et aussi à signaler une fois encore que cette conclusion serait inversée si l'on se contentait de la mesure du volume gazeux après un certain temps d'étuvage. Nous introduisons ici implicitement la notion de mesure de la stabilité d'un ester nitrique ou d'une poudre par considération de l'évolution de la pente de la courbe.

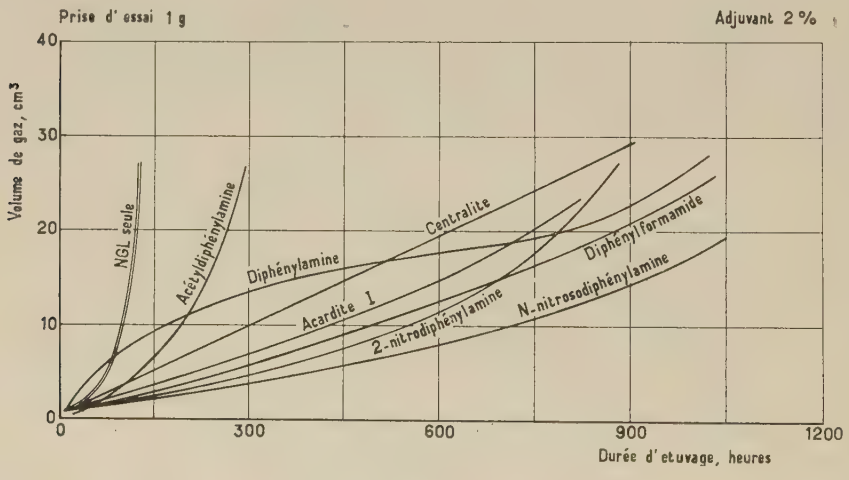
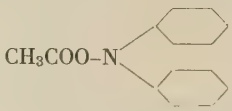


Diagramme 15

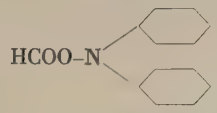
Influence de divers corps sur l'évolution gazeuse de la nitroglycérine chauffée sous vide à 90 °C (stabilisants)

Un cas intéressant est celui de l'acétyldiphénylamine



dont la courbe montre, surtout à 80 °C, une allure d'autoaccélération des plus nettes après un certain temps d'inhibition. Cela provient très probablement de l'hydrolyse du dérivé par les produits acides formés, avec dégagement d'acide acétique qui hydrolyse à son tour la nitroglycérine (diagramme 17).

Par contre la diphénylformamide (ou formyldiphénylamine)



ne présente pas le même inconvénient. Mais nous savons, et c'est une confirmation du mécanisme supposé ci-dessus, que ce produit s'hydrolyse beaucoup moins facilement que l'acétyldiphénylamine.

IV-1-3-4. Influence de nitroguanidines sur la nitroglycérine. — Le dégagement gazeux provoqué par la présence de nitroguanidine en mélange avec la nitroglycérine est abondant (diagramme 16). Nous avons vérifié qu'à cette même température de 90 °C, la nitroguanidine seule ne subit pas de décomposition sensible.

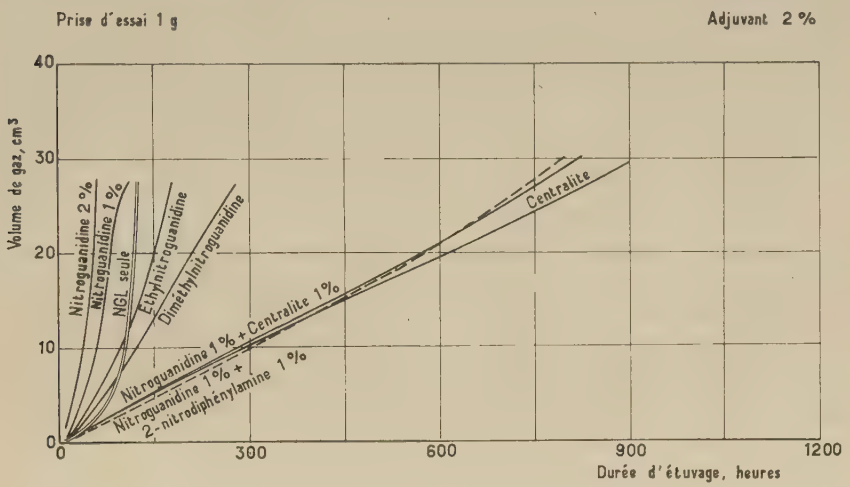


Diagramme 16

Influence de divers corps sur l'évolution gazeuse de la nitroglycérine chauffée sous vide à 90 °C (nitroguanidines)

Il y a deux explications possibles. La première est une hydrolyse de la nitroguanidine par les produits de décomposition de la nitroglycérine (en particulier par l'eau dont l'influence au-dessus de 90 °C a déjà été signalée et n'est pas négligeable). Ceci pourrait être confirmé par le fait qu'à 80 °C (diagramme 17) le dégagement gazeux est beaucoup moins rapide. La seconde hypothèse est une action de la nitroguanidine sur la nitroglycérine par son groupement terminal $CHNO_2$, acide dans l'échelle des acidités de Lewis, action qui peut être compensée ensuite par un pouvoir de fixation des oxydes d'azote formés par la décomposition de la nitroglycérine par nitration de la molécule de nitroguanidine elle-même, réduisant ainsi l'autocatalyse par ces gaz. Ce serait une explication du point d'inflexion qui s'amorce sur la courbe correspondant aux taux de 1 p. 100 à 90 °C (diagramme 16).

Les deux mécanismes peuvent d'ailleurs coïncider. Nous espérons par la suite élucider ce point en analysant les gaz dégagés au cours de l'épreuve. Pour l'instant contentons-nous de noter qu'une substitution d'un des hydrogènes du groupe

terminal NH_2, et encore plus deux substitutions pour ces deux hydrogènes, ralentissent le dégagement gazeux à 90 °C (éthyl et diméthylnitroguanidine). Notons aussi que la présence conjointe d'un stabilisant tel que la centralite ou la 2-nitrodiphénylamine conduit immédiatement à un dégagement gazeux peu différent de celui apporté par la centralite seule. Ceci serait favorable à l'hydrolyse possible de la nitroguanidine, les oxydes d'azote fournis par la nitroglycérine étant tout de suite fixés par le stabilisant avant de pouvoir attaquer le dérivé nitré.

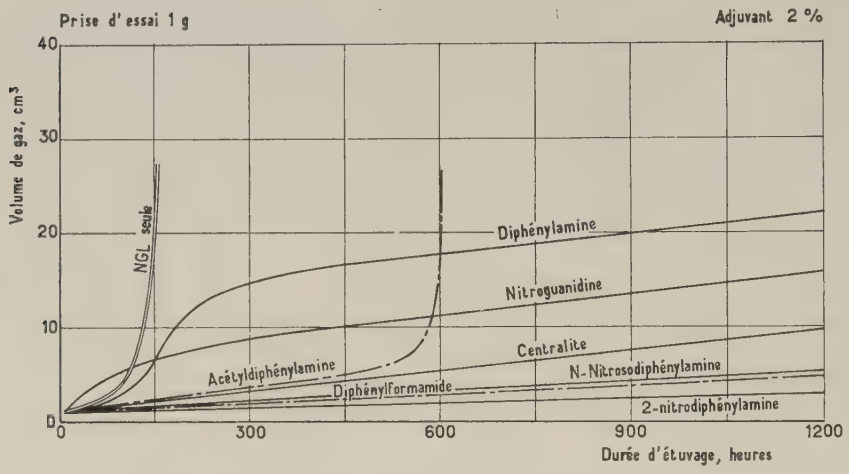


Diagramme 17

Influence de divers corps sur l'évolution gazeuse de la nitroglycérine chauffée sous vide à 80 °C

IV-1-3-5. Nitrocellulose pure. — Comme pour la nitroglycérine pure, les diagrammes 18 et 21 nous montrent l'évolution d'une nitrocellulose sèche, de taux d'azote 11,8 p. 100, en fonction de la température. Nous trouvons des énergies d'activation de 25,3 kcal/mole entre 80° et 100 °C, de 38,5 kcal/mole entre 100° et 110 °C. Ceci est en bon accord avec le chiffre donné par Watanabe (50), et rappelé au chapitre I-2-2-3, 27 kcal/mole entre 80° et 120 °C par une méthode très différente. Là encore nous n'avons jamais observé de vapeurs nitreuses. De toutes manières la pente des courbes de décomposition de la nitrocellulose seule est très inférieure à celle des courbes correspondantes pour la nitroglycérine.

IV-1-3-6. Influence de divers corps sur la décomposition sous vide de la nitrocellulose. — Les diagrammes 19 et 20 reportent les décompositions que nous avons suivies. Dans l'ensemble nous y trouvons une confirmation des ordres de pouvoir stabilisant établis pour la nitroglycérine, mais avec des différences beaucoup moins nettes entre les divers constituants. La diphénylamine semble attaquer quelque peu la nitrocellulose à 110 °C, mais pas en dessous de cette température. La centralite donne encore un dégagement gazeux abondant, mais déterminant une droite qui recoupe les autres courbes comme dans le cas de la nitroglycérine.

Quoi qu'il en soit, les renseignements apportés par l'épreuve décrite dans ce chapitre sont beaucoup moins significatifs en ce qui concerne la nitrocellulose vis-à-vis de la nitroglycérine.

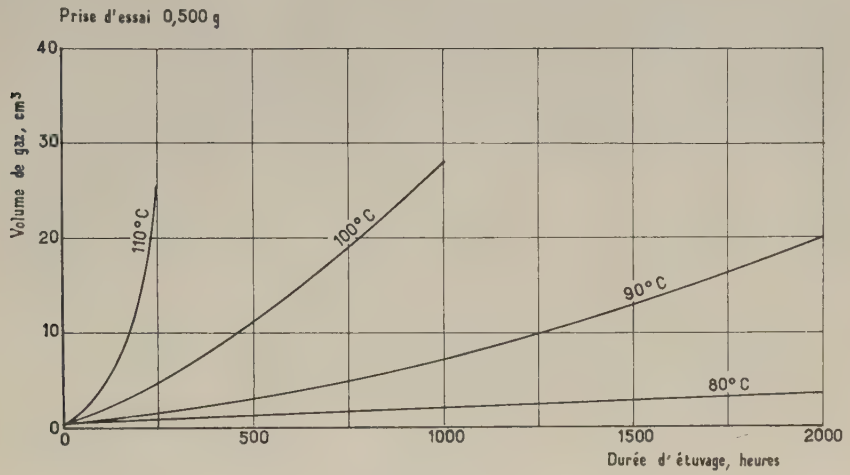


Diagramme 18

Évolution gazeuse de la nitrocellulose (N = 11,8) chauffée sous vide

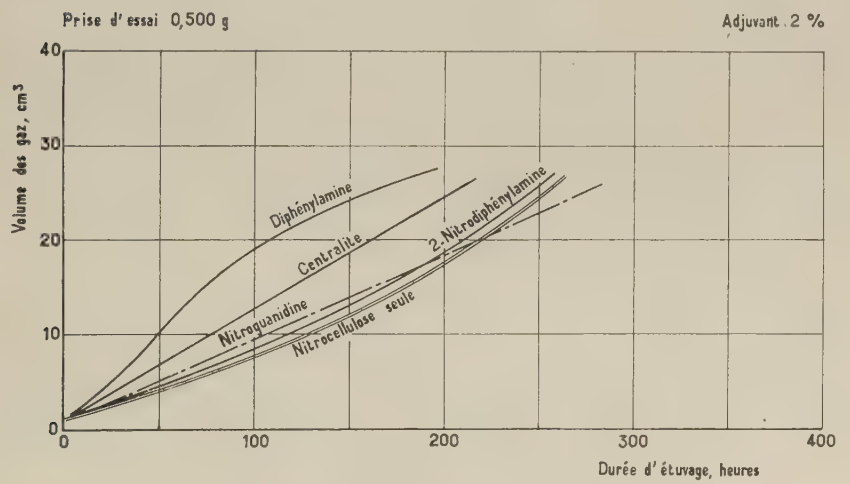


Diagramme 19

Influence de divers corps sur l'évolution gazeuse de la nitrocellulose (N = 11,8) chauffée sous vide à 110 °C

IV-2. Nature des gaz dégagés par chauffage sous vide de certains esters nitriques

Nous avons voulu connaître plus complètement les phénomènes que nous venons de décrire dans ce chapitre IV-1. Pour ceci il était nécessaire d'effectuer un tracé complet de la courbe de décomposition sous vide dans les différents cas

indiqués, sans nous limiter à un dégagement gazeux de 30 cm³. Il était nécessaire également d'analyser qualitativement et quantitativement les gaz dégagés et, si possible, les résidus liquides ou solides de la décomposition.

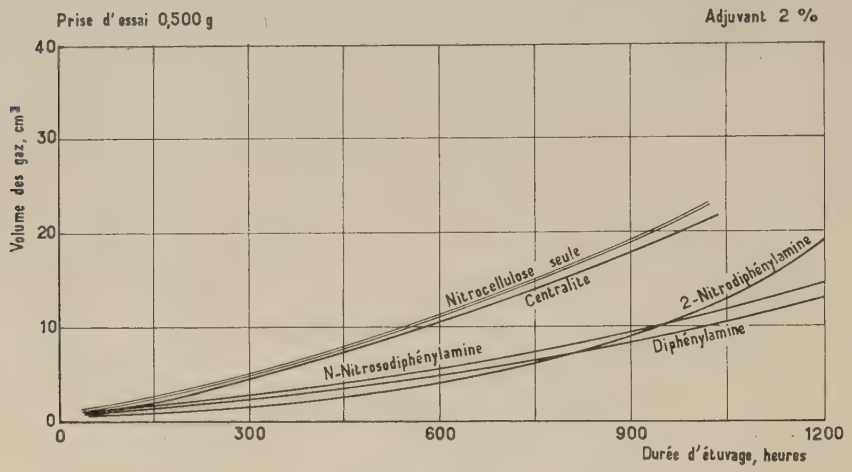


Diagramme 20

Influence de divers corps sur l'évolution gazeuse de la nitrocellulose (N = 11,8) chauffée sous vide à 100 °C

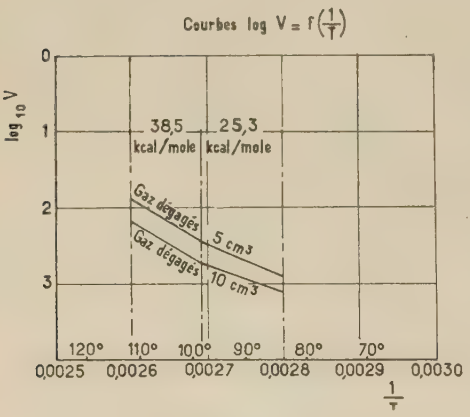


Diagramme 21

Évolution de la nitrocellulose

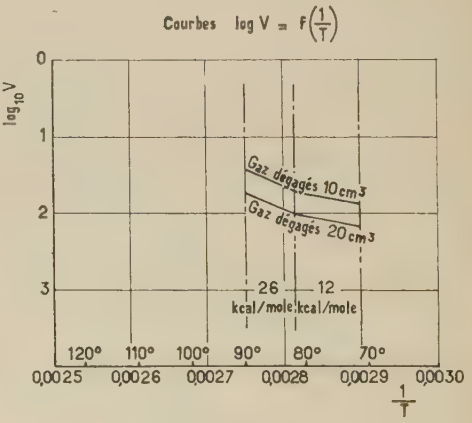


Diagramme 22

Évolution de la nitroglycérine

Nous décrirons successivement les appareils que nous avons réalisés et les méthodes auxquelles nous nous sommes arrêtés pour cette étude. Puis nous donnerons un certain nombre de résultats, sans avoir pu encore, en raison de la durée de chaque expérience et du grand nombre d'analyses à faire, reproduire chacun des essais du chapitre précédent. Nous réserverons pour le chapitre suivant l'étude systématique de l'influence de la nature même de l'ester nitrique utilisé, nous bornant ici à la nitroglycérine, en présence ou non de nitrocellulose.

IV-2-1. *Conception de la mesure. Appareillage utilisé*

La difficulté de suivre dans son intégralité la décomposition tient au grand volume des gaz ainsi engendrés, si l'on ne veut pas réduire par trop la prise d'essai de l'explosif. Les systèmes utilisés la plupart du temps, nous l'avons indiqué au chapitre II, comprennent un balayage constant des gaz formés, soit par un gaz inerte, soit par succion continue par une pompe à vide. Cependant ces procédés ne facilitent pas l'analyse ultérieure des gaz (et c'est peut-être pour cette raison quelle est si peu indiquée dans la littérature) car, ou bien le gaz porteur inerte noie les gaz dégagés, et la précision de l'analyse devient très faible pour ceux-ci, ou bien on est obligé de piéger les gaz dégagés par l'air ou l'azote liquide, et, naturellement, on risque ainsi de perdre les incondensables, dont l'azote qui, nous le verrons, est partie importante.

Nous préférions aussi poursuivre l'étude dans les mêmes conditions que celles des essais ci-dessus, c'est-à-dire en suivant l'évolution de l'ester nitrique en présence de ses propres produits de décomposition. Ceci peut fournir des résultats très différents de l'étude avec balayage, surtout si les phénomènes observés sont plus ou moins autocatalytiques.

Certains auteurs, nous l'avons dit, raisonnant de la même façon, ont donc simplement enfermé l'ester nitrique dans un tube muni d'un manomètre et ont noté les indications de celui-ci, mais sans suivre les variations des différents gaz constituants du mélange.

Après divers essais infructueux d'appareils souvent compliqués, nous nous sommes contentés de reprendre l'appareil de l'épreuve de chauffage sous vide, mais en y adjoignant, dans la partie horizontale du tube capillaire, une tubulure latérale pouvue d'un robinet à vide, graissé comme le rodage du tube de chauffage lui-même.

Par cette tubulure latérale on peut faire un vide aussi poussé qu'on le désire dans tout l'appareil, puis y introduire un gaz quelconque si l'on veut étudier la décomposition dans une atmosphère déterminée. On peut ensuite à tout moment prélever une partie des gaz dégagés, par détente dans une ampoule préalablement vidée avec soin.

Grâce au mercure montant dans le tube capillaire on peut donc noter la pression dans le tube et calculer le volume de gaz émis, par la formule donnée au paragraphe III-7-1, et noter le volume des gaz prélevés dans l'ampoule.

Ce procédé permet d'aller bien plus loin que l'appareil utilisé précédemment et nous verrons qu'en fait nous avons pu obtenir des décompositions totales, la pression de gaz dégagés atteignant un palier horizontal.

On peut s'interroger sur cette méthode : quelle est l'influence sur la décomposition de l'ester nitrique des variations de pression enregistrées à chaque fois que l'on opère un prélèvement gazeux ? En fait, si le volume de l'enceinte reste pratiquement constant, la pression dans l'appareil varie, mais dans toute l'étude nous nous sommes placés dans des conditions telles qu'elle varie dans les mêmes limites, soit de 150 à 700 mm de mercure environ.

La considération des courbes globales d'évolution gazeuse dans ces conditions ne révèle aucune discontinuité de la réaction au moment des prélèvements, ni aucun changement de pente, quelles que soient les époques auxquelles sont faits ces prélèvements. Il y a donc tout lieu de penser que nous n'avons modifié aucun mécanisme de réaction par ce procédé.

Un autre inconvénient est aussi le fait que la totalité du tube capillaire se trouve placée hors de l'étuve, constituant une paroi froide. Avec un tel appareil on ne peut étudier la décomposition d'esters de tension de vapeur assez élevée. Mais ce n'est pas le cas pour la nitroglycérine ou ses homologues introduits dans les poudres car celles-ci ne souffrent pas non plus de produits trop volatils.

IV-2-2. *Méthodes d'analyse*

Nous citerons dans les décrire (voir au chapitre II-2) les méthodes d'analyse des gaz utilisées : spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse. Comme nous l'avons indiqué, nous complétons l'une par l'autre, nous servant en particulier de la chromatographie pour nous assurer de la présence éventuelle simultanée d'azote et d'oxyde de carbone, afin de faciliter le travail au spectromètre et d'aboutir à une meilleure précision des analyses.

En ce qui concerne les résidus de décomposition nous nous sommes bornés jusqu'à présent à quelques tracés de spectres dans l'infrarouge.

IV-2-3. *Essais effectués*

Toujours sur une prise d'essai de 0,500 g et à 110 °C, sous vide, nous avons étuvé les produits suivants, en suivant leur évolution gazeuse, avec analyse périodique des gaz dégagés :

Nitroglycérine;
Nitrocellulose (taux d'azote 11,8 p. 100);
Mélange nitroglycérine/nitrocellulose 1-1 (galette) laminé;
Mélange ci-dessus et 3 p. 100 de centralite et à titre indicatif nous y avons ajouté une poudre classique contenant de la nitrocellulose, de la nitroglycérine, de la centralite et du diéthylphtalate.

IV-2-4. *Résultats*

Les diagrammes 23 à 28 présentent les résultats obtenus, tant dans l'évolution gazeuse globale que dans l'analyse des gaz eux-mêmes. Nous avons à chaque fois calculé le volume de chacun des éléments du mélange gazeux, en ramenant aux conditions normales de température et de pression, sans tenir compte de l'eau qui est partiellement condensée dans les parties froides de l'appareil. Par la suite, nous comptons doser cette eau afin d'aboutir à l'équation complète, en n'oubliant pas que nos spectres de masse révèlent quelquefois la présence de petites quantités d'hydrocarbures légers, mais qui sont rarement en quantité suffisante pour être visibles en chromatographie et identifiés.

IV-2-4-1. Dégagement gazeux global. — L'examen des courbes du diagramme 23 montre un premier point très important : la très grande différence existant entre les allures de décomposition de la nitroglycérine et de la nitrocellulose. Naturellement ces deux corps sont de structures chimiques très dissemblables, mais l'opinion généralement répandue était que la nitrocellulose se décomposait assez rapidement par action de la chaleur. Au lieu de cela, on voit que la décomposition des galettes, c'est-à-dire des mélanges nitrocellulose/nitroglycérine, suit de très près celle de la nitroglycérine. Nous précisons bien qu'il s'agit de galette laminée, c'est-à-dire sous

la forme d'une poudre en bande, pour qu'il n'y ait pas possibilité de formuler l'hypothèse d'une influence de la surface spécifique du corps étuvé, ou d'une liaison médiocre entre les deux éléments. Donc, après un léger temps d'inhibition, la pente de la courbe de décomposition est égale à celle de la courbe correspondant à la nitroglycérine seule.

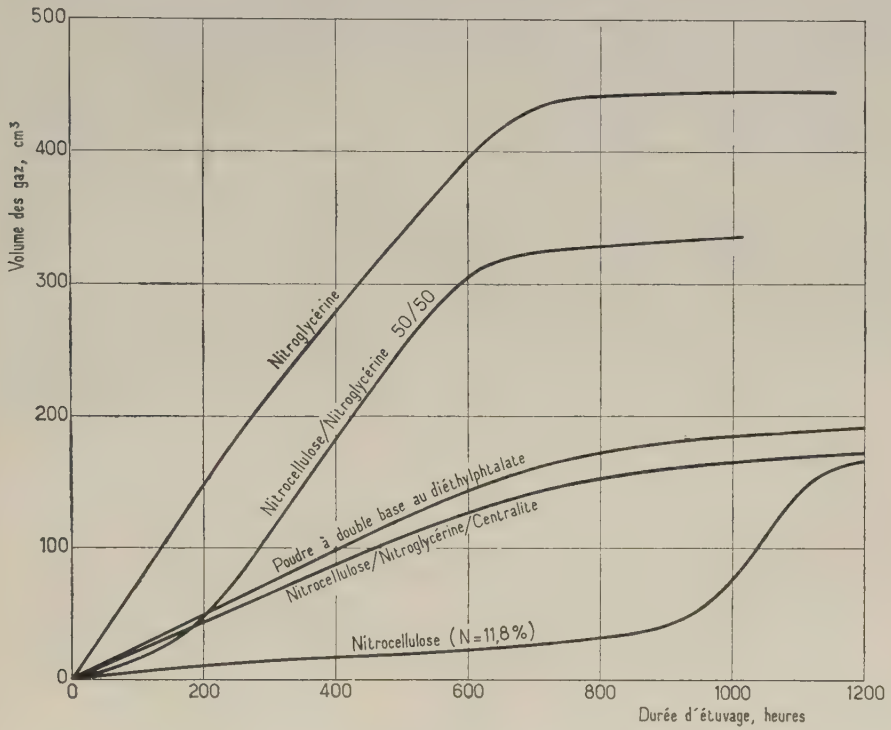


Diagramme 23

Évolution gazeuse, par chauffage sous vide à 110 °C, de divers esters nitriques ou mélanges

La présence de centralite diminue considérablement cette pente. Il convient de noter que le semi-palier obtenu en fin de décomposition des mélanges ou des poudres n'est pas horizontal, alors que celui de la courbe de la nitroglycérine l'est. Dans ce dernier cas la décomposition est totale; il ne se produit plus de dégagement gazeux, alors qu'en présence de nitrocellulose ce semi-palier correspond sans doute à la décomposition lente de cette dernière; il est du reste parallèle au semi-palier que nous avons observé pour la nitrocellulose à la suite du point d'inflexion visible sur la courbe du diagramme 23.

Notons que la présence de diéthylphtalate n'a pas d'influence sensible sur l'évolution de la poudre elle-même.

IV-2-4-2. Analyse des gaz dégagés; leur évolution. — Les diagrammes 24 à 28 reprennent les courbes de décomposition de chacun des corps qui viennent d'être cités, mais en précisant la composition des gaz dégagés, par des analyses effectuées comme nous l'avons décrit au chapitre IV-2-2.

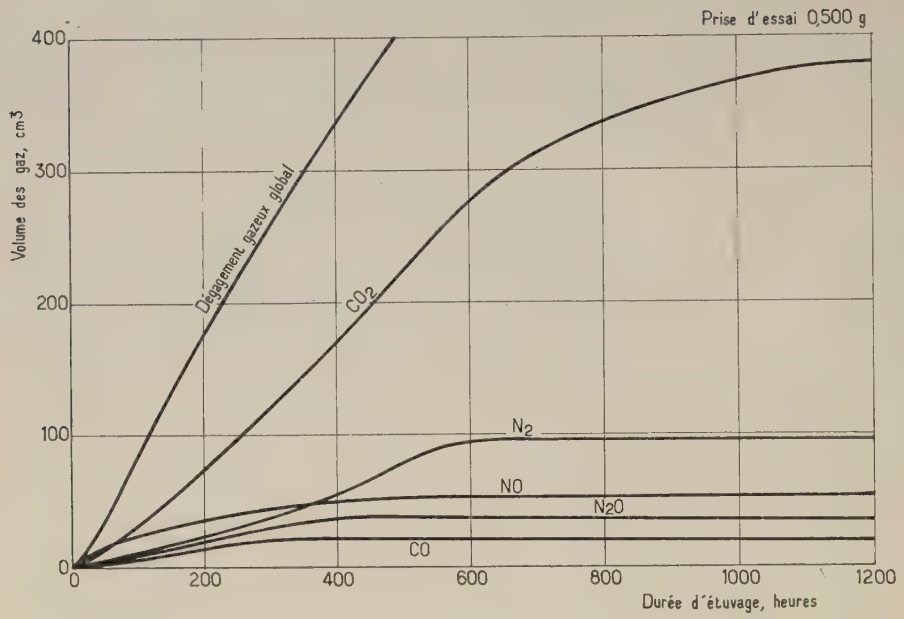


Diagramme 24

Gaz dégagés par chauffage sous vide de la nitroglycérine à 110 °C

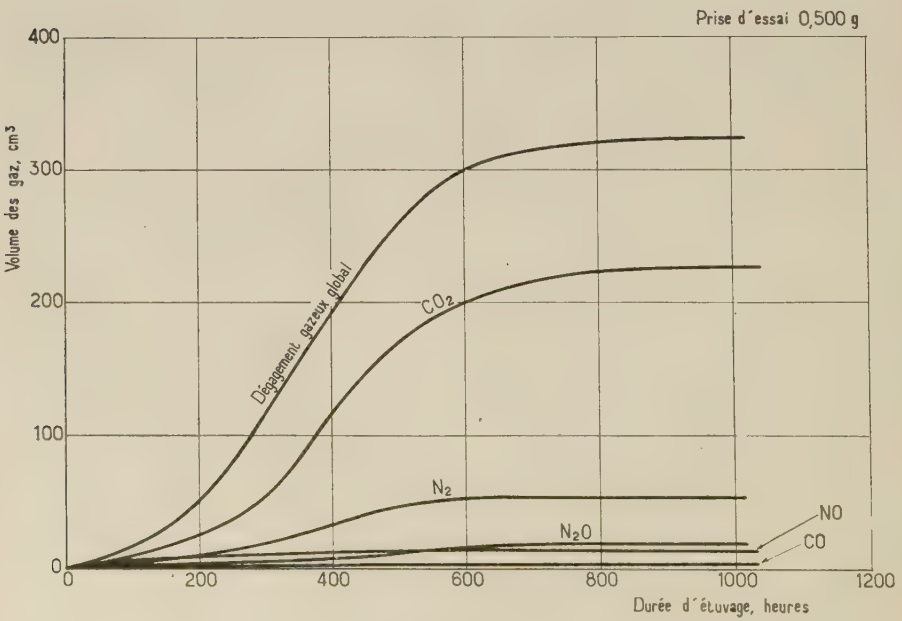


Diagramme 25

Gaz dégagés, par chauffage sous vide à 110 °C,
d'un mélange nitrocellulose-nitroglycérine (galette)

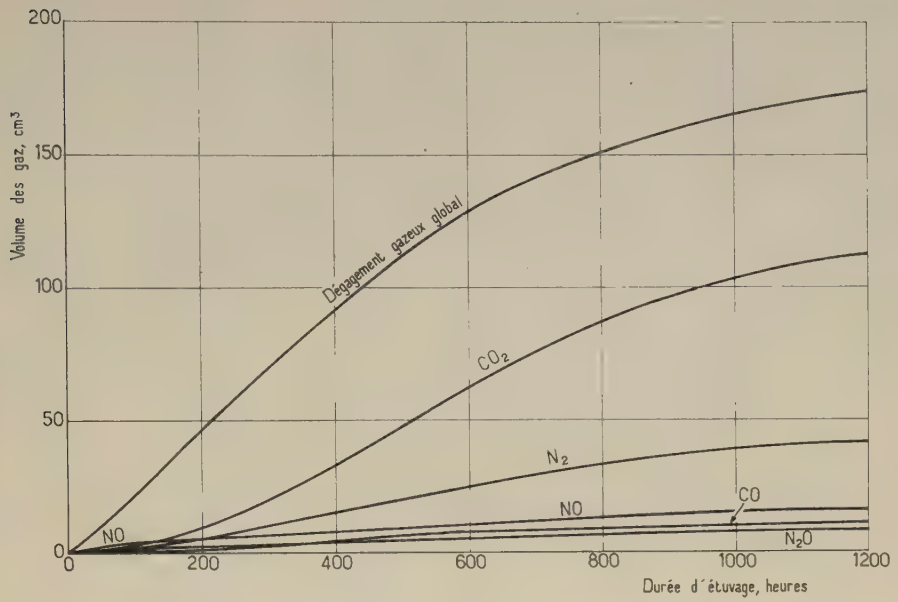


Diagramme 26

Gaz dégagés, par chauffage sous vide à 110 °C,
d'un mélange nitrocellulose-nitroglycérine-centralite

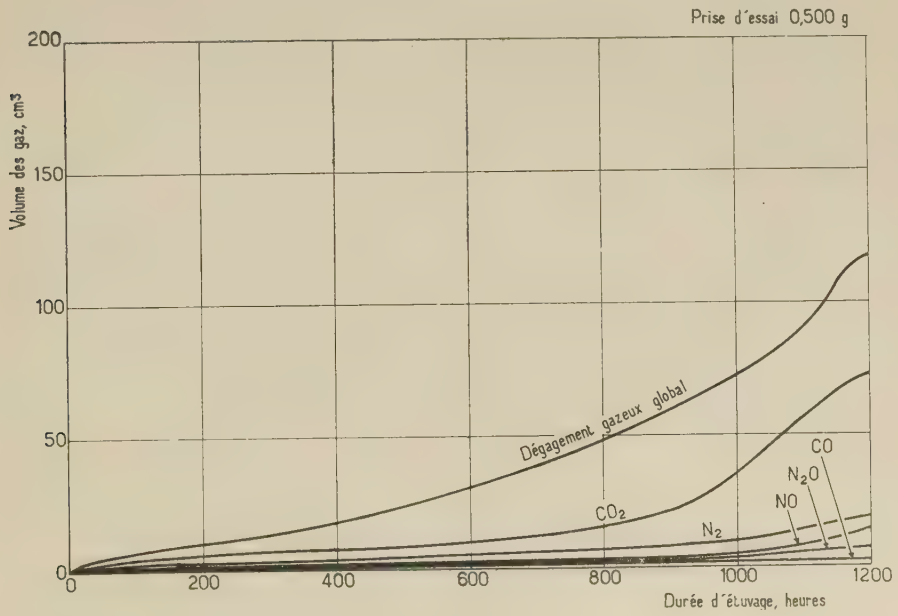


Diagramme 27

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C d'une nitrocellulose sèche (N = 11,8 %)

Un premier point commun est la présence dans tous les cas des mêmes gaz : gaz carbonique CO_2, azote N_2, protoxyde d'azote N_2O, bioxyde d'azote NO, oxyde de carbone CO, auxquels il convient d'ajouter de la vapeur d'eau, non figurée sur les diagrammes pour les raisons données pérécédemment.

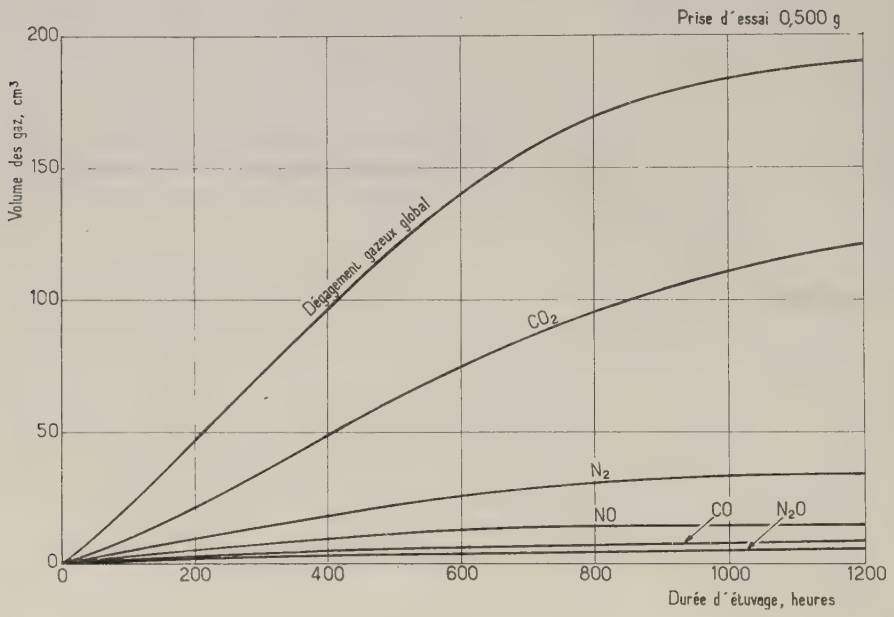


Diagramme 28

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C
d'une poubre à double base au diéthylphtalate

Dans tous les cas également le gaz prépondérant pendant la presque totalité de la durée de la décomposition à 110 °C est le gaz carbonique, qui compte à lui seul pour la moitié environ des gaz dégagés.

En aucun cas nous n'avons vu l'apparition du peroxyde d'azote NO_2, et nous pouvons affirmer dès maintenant que le dégagement de ce gaz au cours de la décomposition d'une poudre ou d'un ester nitrique au stockage n'est que le résultat d'une réaction secondaire entre le bioxyde d'azote NO formé et l'air environnant. Nous verrons que ceci peut avoir une importance considérable sur la conception des épreuves de mesure de la stabilité des poudres. Mais ceci prouve aussi que le peroxyde d'azote n'est sans doute pas le seul autocatalyseur de la décomposition puisque, sans sa formation, l'allure des courbes pour la nitroglycérine demeure exponentielle.

La décomposition d'un ester nitrique tel que la nitroglycérine apparaît donc comme une démolition très profonde de la molécule puisqu'on aboutit à une oxydation importante des atomes de carbone, tandis que les fonctions esters nitriques sont réduites pour une bonne part jusqu'à l'azote (25 p. 100 environ des gaz dégagés). Cette présence d'azote en quantités aussi importantes était tout à fait inattendue et jamais signalée, à notre connaissance, probablement par le fait que nous avons montré de la difficulté de la détection de ce gaz (et du protoxyde N_2O) par les voies de l'analyse classique.

Un autre point demande une attention particulière : dans le cas de la décomposition sous vide de la nitroglycérine, ou des mélanges chargés en nitroglycérine, le gaz prépondérant pendant les premières heures de la réaction n'est pas le gaz carbonique, mais le bioxyde d'azote NO. Sa formation est toutefois rapidement ralentie et le volume dégagé de ce gaz rapidement dépassé par celui du gaz carbonique et même de l'azote.

Au chapitre suivant nous essaierons de dégager des conséquences de ce fait quant au mécanisme de la décomposition lui-même, mais nous verrons aussi plus loin que ce phénomène constaté permet d'expliquer mieux le fonctionnement de certaines épreuves actuellement utilisées de mesure de la stabilité des poudres.

Nous avons fait procéder à des analyses par spectrographie infra-rouge sur les résidus de nitroglycérine en fin de décomposition : l'analyse et l'identification de toutes les bandes n'a pas été possible, mais un point ressort néanmoins, l'absence totale de bandes esters nitrique (confirmation de leur décomposition totale), tandis qu'on voit apparaître de larges bandes = C = O, qui pourraient provenir de la présence d'acide formique ou d'aldéhyde formique dans le résidu.

IV-2-5. *Premières conséquences pour les épreuves de mesure de la stabilité des poudres*

Les essais que nous venons de décrire, en particulier ceux dans lesquels nous avons analysé les gaz dégagés par chauffage sous vide des poudres, sont loin d'être complets. Il conviendrait d'étudier encore la variation de la composition de ces gaz en fonction de facteurs tels que la température, le volume de la prise d'essai, le degré de vide, la siccité de l'échantillon, etc. Néanmoins si nous avons choisi pour une première série la température de 110 °C, c'est entre autres choses qu'elle est proche des températures de nombre d'épreuves de mesure de la stabilité citées au chapitre I-3. Or nous avons indiqué qu'une forte proportion de ces épreuves se rapportent en fait à une mesure d'un volume de gaz dégagé. Nous pouvons donc nous faire une idée plus précise de la mesure effectivement réalisée.

Ayant vu que les gaz dégagés dans le processus primaire sont de l'azote, du protoxyde d'azote, du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et de l'eau, avec formation de peroxyde d'azote au contact de l'air, nous avons cherché quelles sont les réactions de ces gaz sur les papiers indicateurs, tournesol ou violet de méthyle.

Pour ce faire nous avons introduit un papier humide dans un des tubes de chauffage décrits au paragraphe 4-2-1, puis nous avons fait un vide soigné par la tubulure latérale du tube capillaire (avec du mercure dans la coupelle inférieure), et nous avons fait pénétrer l'un ou l'autre des gaz énumérés plus haut jusqu'au virage du papier.

Le tableau XVI présente les résultats obtenus pour les trois seuls gaz qui se soient montrés réactifs : NO, NO_2, et CO_2.

Il s'en suit donc que les papiers au violet de méthyle ne réagissent que vis-à-vis d'un gaz qui n'est qu'un produit de réaction secondaire, et pas du tout au gaz carbonique, lequel demeure pourtant le gaz prépondérant, surtout après un certain vieillissement. Il paraît plus souhaitable d'utiliser le papier de tournesol au virage duquel contribuent les trois gaz cités.

TABLEAU XVI

Virages des papiers indicateurs à différents gaz

Gaz	Tournesol	Violet de méthyle « normal »	Violet de méthyle « V 2,5 »
CO_2	Teinte lie de vin	Néant	Néant
NO	Rouge brique	Néant	Néant
NO_2	Rose pâle	Décoloration	Décoloration

Et c'est pourquoi l'épreuve au violet de méthyle ne suit pas l'évolution de la poudre, comme nous l'avons constaté au chapitre III. Elle ne mesure que le peroxyde d'azote, c'est-à-dire le bioxyde dégagé, et nos courbes montrent bien que très vite le volume de ce gaz atteint un palier horizontal. Par contre, comme nous l'avons signalé, l'épreuve a une signification en début de décomposition, pendant le temps où le bioxyde d'azote est prépondérant.

Nous avons là une raison des plus nettes de confirmer la condamnation de l'épreuve au violet de méthyle, prononcée au chapitre III après comparaison des courbes d'évolution de la poudre. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on peut proposer une explication rationnelle des résultats curieux fournis par l'épreuve du violet de méthyle appliquée à une poudre au cours de son vieillissement.

Ceci ne veut pas dire que nous recommandions l'emploi exclusif de la méthode de VIEILLE, trop longue tout d'abord, et soumise à trop d'incertitudes opérationnelles.

Il est évident que le raisonnement que nous venons de faire s'appliquerait à une épreuve telle que l'épreuve BERGMANN-YUNK, dans laquelle on mesure chimiquement le volume de bioxyde d'azote dégagé, les auteurs croyant alors que c'était le gaz principal de décomposition.

Par contre les épreuves de perte de poids ou l'épreuve TALIANI sont plus rationnelles puisqu'elles tiennent compte de la totalité des gaz dégagés, sous réserve, bien entendu, que la température d'emploi ne soit pas trop élevée.

L'idéal est évidemêent de pouvoir suivre l'évolution des gaz dégagés, les points d'inflexion ou de changements de courbure éventuels étant de précieux indices d'évolution de la poudre.

IV-3. DE L'INFLUENCE DE LA POSITION DES FONCTIONS ESTERS SUR LA DÉCOMPOSITION DES ESTERS NITRIQUES

Les études effectuées par les auteurs que nous avons cités au chapitre I et celles que nous venons de présenter ont montré explicitement ou implicitement la complexité des phénomènes de décomposition thermique des esters nitriques et des poudres.

Les travaux que nous avons décrits dans les paragraphes précédents apportent une contribution à la connaissance de ces phénomènes, éclaircissent certains points, mais ne prétendent pas résoudre le problème posé. De très nombreux facteurs restent à étudier, dont en premier lieu la possibilité d'effectuer une analyse

absolument complète des produits de la décomposition, gaz et résidus, ces derniers étant les plus difficiles à déterminer à présent que l'on possède des techniques sûres pour analyser les gaz.

Cependant parmi tous ces facteurs, il nous a paru que les moyens dont nous disposons nous permettent d'étudier en premier abord certains d'entre eux, comme l'influence de la position des fonctions esters nitriques dans une molécule, en y comprenant l'influence de la nature de la fonction alcool (primaire ou secondaire) dont ils proviennent, et éventuellement celle des autres fonctions présentes.

Nous avons en effet décrit au paragraphe IV-2 la nature des gaz dégagés au fur et à mesure de l'évolution thermique de la nitroglycérine. C'est un des corps les plus importants, puisque l'un des plus utilisés dans les poudres, mais peut-être aussi l'un des plus difficiles à aborder par le fait qu'il comprend trois fonctions esters adjacentes, dont l'une provenant de la nitration d'un alcool secondaire.

L'idéal serait évidemment de commencer par l'étude de la décomposition thermique d'un monoester nitrique. Mais dans la gamme de températures que nous avons choisie pour l'ensemble de ces travaux ceci s'est avéré impossible avec les appareils décrits. En effet les premiers termes de la série, du nitrate de méthyle CH_2ONO_2 au nitrate de butyle $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2ONO_2$, sont trop volatils pour que l'on puisse les étudier dans un tube de chauffage sous vide avec tube capillaire, comme celui de la figure 7; ils distillent vers la partie froide de l'appareil, surtout avec l'élévation de la tension de vapeur provoquée par l'action du vide. Quant aux esters plus lourds, par exemple nitrate d'octyle $CH_3\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2ONO_2$, si leur volatilité est faible, même sous vide, à 100° ou 110 °C, ils deviennent d'une stabilité presque parfaite, même à ces températures, et ne donnent lieu à aucun dégagement gazeux appréciable après des centaines d'heures.

Force nous était donc, nous réservant de revenir sur le cas des nitrates des premiers termes en utilisant d'autres appareils, de passer directement aux esters de diols ou de triols de chaînes plus ou moins longues ou différemment composées, en variant la nature des fonctions alcools de départ. Ce sont ces essais et leurs résultats qui vont être décrits ci-dessous.

IV-3-1. *Appareillage et méthodes d'analyse*

Ce sont en tous points les appareils de chauffage sous vide, avec tubulure latérale pour prélèvements de gaz, avec leurs mêmes avantages et inconvénients de fonctionnement, et les méthodes d'analyse décrits au chapitre IV-2 qui ont été utilisés.

IV-3-2. *Caractéristiques des esters nitriques essayés*

La recherche systématique des facteurs que nous venons d'énumérer nous a conduit à la liste suivante d'esters nitriques dont nous avons étudié la décomposition thermique. Nous avons dû cependant nous borner à certains termes ou éviter certains autres par suite de l'impossibilité actuelle de se procurer les alcools de départ.

1° Recherche de l'influence de la longueur de la chaîne sur des esters de diols :

Dinitrate de glycol $CH_2ONO_2\text{-}CH_2ONO_2$,
Dinitrate de propanediol 1-3 $CH_2ONO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2ONO_2$,
Dinitrate de butanediol 1-4 $CH_2ONO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}ONO_2$;

2° Recherche de l'influence d'un ester d'alcool secondaire :

Dinitrate de propanediol 1-2 CH_2ONO_2-$CHONO_2$-CH_3, à comparer avec le dinitrate de propanediol 1-3;

3° Recherche de l'influence de la longueur de la chaîne sur des esters de triols :

Nitroglycérine CH_2ONO_2-$CHONO_2$-CH_2ONO_2,
Trinitrate de butanetriol 1-2-4 CH_2ONO_2-$CHONO_2$-CH_2-CH_2ONO_2;

4° Recherche de l'influence de fonctions éther-oxyde sur des esters de diols :

Dinitrate de diéthylèneglycol CH_2ONO_2-CH_2-O-CH_2-CH_2ONO_2,
Dinitrate de triéthylèneglycol CH_2ONO_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2ONO_2.

Nous ajouterons que l'étude effectuée n'est pas terminée, puisque nous n'avons encore fait que des essais de décomposition de ces esters à 110 °C, sous vide, pour comparer plus facilement avec les résultats des études du chapitre IV-2. Il conviendra de reprendre ces essais à d'autres températures de plus en plus basses, afin de tenter l'extrapolation aux températures ordinaires. Il conviendra aussi d'essayer l'influence de l'atmosphère gazeuse initiale dans le tube, etc., et naturellement aussi de compléter les analyses effectuées, en particulier sur les résidus de décomposition.

Cependant nous verrons que les résultats, tous inédits, fournis par cette première partie d'étude sont très importants et éclairent considérablement le problème posé.

On trouvera dans le tableau XVII suivant les caractéristiques de préparation de ces divers esters, tous préparés au laboratoire, à partir d'alcools purifiés par distillation soignée, et nitrés à l'aide d'acides purs pour analyse.

Anticipant sur les résultats des études de décomposition qui vont être donnés un peu plus loin, nous signalerons simplement que les dinitrates dont la chaîne devient de plus en plus longue sont de plus en plus stables quand ils sont neutres (si les fonctions esters proviennent d'alcools primaires). Cependant leur stabilité en présence de leurs acides résiduaires devient au contraire de moins en moins bonne, ce qui nous a obligés à effectuer les lavages dans l'eau glacée, précaution qui n'est pas nécessaire pour les premiers termes de la série. Ceci nous montre bien qu'une hydrolyse facile en milieu aqueux acide n'indique pas obligatoirement une décomposition thermique aisée du produit pur.

IV-3-3. *Résultats*

Nous présentons, comme dans les chapitres antérieurs, les résultats en une série de diagrammes 29 à 36 (diagramme 24 pour la nitroglycérine). Comme auparavant ces courbes représentent l'évolution des volumes gazeux, ramenés aux conditions normales de température et de pression, en fonction de la durée d'étuvage. Nous y avons porté tous les gaz dégagés, à l'exception de la vapeur d'eau (en raison de la condensation plus ou moins importante de celle-ci sur les parois froides).

IV-3-3-1. Courbes de dégagement gazeux global. — Le diagramme 29 rassemble les courbes de dégagement gazeux total de tous les esters nitriques essayés. La très grande diversité des valeurs obtenues nous a incité, pour la facilité du dessin, à ne pas tracer la totalité des courbes des esters à décomposition lente. Cependant les pentes de ces courbes sont très intéressantes en elles-mêmes. On constate tout d'abord que la nitroglycérine se décompose très nettement plus vite que tous les autres, en particulier que les esters nitriques n'ayant aucune fonction provenant d'un alcool secondaire. Il est notable que le dinitrate de glycol, de taux d'azote

Tableau XVII

Caractéristiques des esters nitriques étudiés

Ester nitrique	Préparation	Taux d'azote	Épreuve d'Abel à 80 °C
		%	mn
Nitroglycérine.....	Glycérine pure, 31 g..... / Sulfonitrique 50/50, 100 cm³. \ Temp. < 15 °C Lavages : eau distillée; 2 fois eau carbonatée à 5 %; eau distillée.	18,49	> 19
Dinitrate de glycol.....	Glycol distillé, 31 g..... / Sulfonitrique 50/50, 100 cm³. \ Temp. < 5 °C Lavages : eau distillée; 2 fois eau carbonatée à 5 %; eau distillée.	18,16	> 19
Dinitrate de propane-diol 1-2.	Diol 1-2, 38 g..... / Sulfonitrique 50/50, 100 cm³. \ Temp. < 5 °C Lavages : eau distillée; 2 fois eau carbonatée à 5 %; eau distillée.	16,97	> 19
Dinitrate de propane-diol 1-3.	Mêmes conditions.....	16,52	> 19
Dinitrate de butane-diol 1-4.	Diol 1-4, 45 g..... / Sulfonitrique 50/50, 200 cm³. \ Temp. < 0 °C Lavages : 5 fois eau carbonatée à 5 %; eau distillée. Temp. des eaux de lavage : < 5 °C.	15,49	> 19
Trinitrate de butane-triol 1-2-4.	Triol 1-2-4, 30 g..... / Sulfonitrique : / 73,8 g NO_3H à 100 %.... \ 46,2 g SO_4H_2 à 106,2 %.. \ 60,0 g SO_4H_2 à 96,1 %... / Temp. < 5 °C Lavages, plusieurs fois, temp. < 5 °C : eau distillée, eau carbonatée à 5 %; eau distillée.	17,22	> 19
Dinitrate de diéthylène-glycol.	Diéthylèneglycol, 53 g..... / Sulfonitrique : / SO_4H_2, 36 g..... \ NO_3H, 62 g..... \ H_2O, 2 g..... / Temp. < 15 °C Lavages : eau distillée; eau ammoniacale à 1 %; eau distillée.	14,21	> 19
Dinitrate de triéthylène-glycol.	Triéthylèneglycol, 75 g..... / Sulfonitrique : / SO_4H_2, 72 g..... \ NO_3H. 124 g..... \ H_2O, 4 g..... / Temp. < 10 °C Lavages : eau distillée; eau ammoniacale à 1 %; eau distillée.	11,58	> 19

aussi élevé que celui de la nitroglycérine, se décompose plus lentement que celle-ci Il est notable également que le dinitrate de propanediol 1-2 se décompose plus vite que le dinitrate de propanediol 1-3. Par ailleurs l'allongement des chaînes se traduit par un ralentissement de la décomposition; c'est un résultat de la comparaison trinitrate de butanetriol 1-2-4/nitroglycérine, ou dinitrate de glycol/dinitrate de propanediol 1-3, ou encore dinitrates de diéthyléneglycol et de triéthylèneglycol, avec l'observation que dans ce cas l'allongement de la chaîne ne provient pas seulement de l'introduction de radicaux — CH_2 —, mais aussi de l'addition de chaînons — O —.

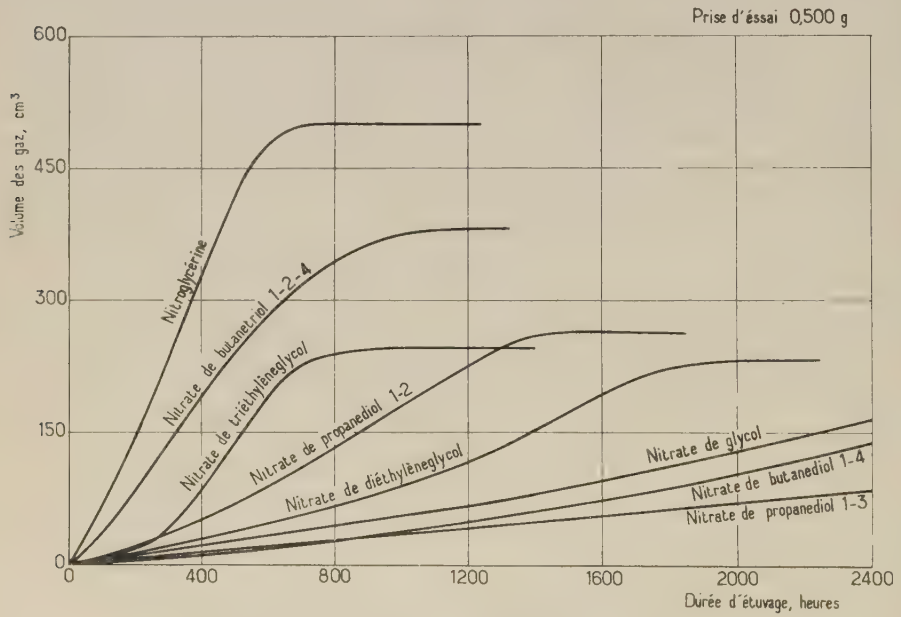


Diagramme 29

Évolution gazeuse, par chauffage sous vide à 110 °C, de divers esters nitriques

Nous sommes donc fondés à admettre une influence des fonctions nitrates l'une sur l'autre. La forme de la molécule est importante, et nous comptons le vérifier ultérieurement par l'étude de la décomposition de dérivés à chaîne plus ou moins ramifiés.

Cependant nous devons signaler que cette influence de l'éloignement des groupements nitrés est compensé dans le cas du dinitrate de butanediol 1-4 qui se décompose plus rapidement que le dinitrate de propanediol-1-3. Nous trouverons une explication de ce phénomène dans l'examen des gaz dégagés, mais ceci nous suggère d'étudier ensuite la décomposition de dinitrates à chaîne encore plus longue, par exemple du dinitrate d'hexanediol 1-6.

IV-3-3-2. Analyse des gaz dégagés. — De l'analyse des gaz dégagés par la décomposition sous vide à 110 °C de tous ces esters nitriques, dont on trouvera l'évolution par la lecture des diagrammes 29 à 36, et la composition en pourcentage à un moment donné dans le tableau XVIII, il ressort une première constatation,

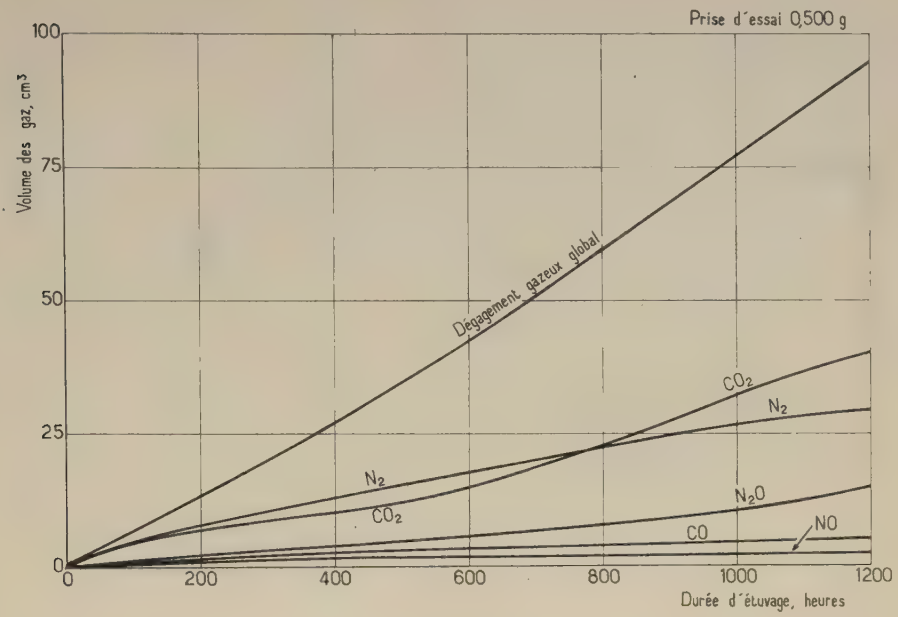


DIAGRAMME 30

Gaz dégagés par chauffage sous vide à vide à 110 °C de dinitrate de glycol

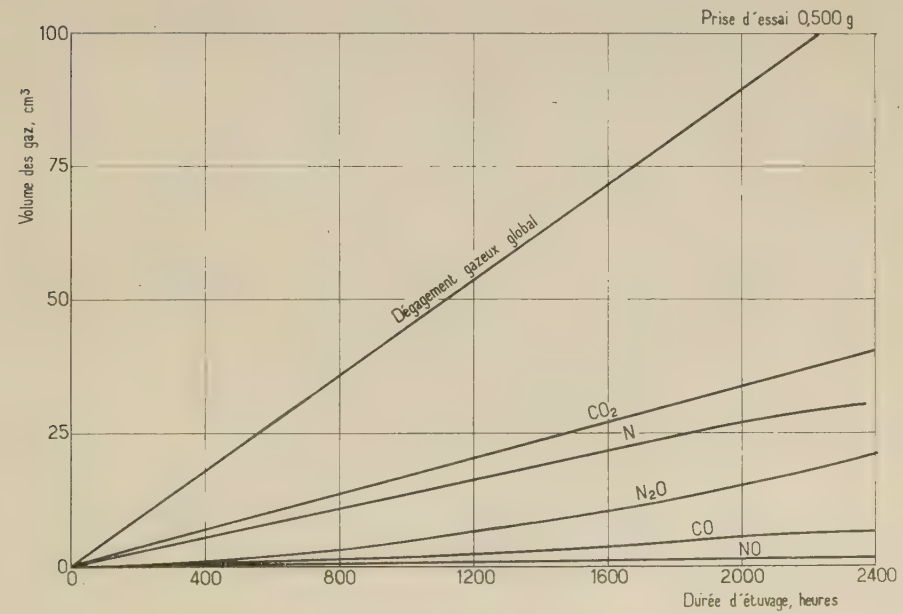


DIAGRAMME 31

Gaz dégagés par chanffage sous vide à 110 °C de dinitrate de propanediol 1-3

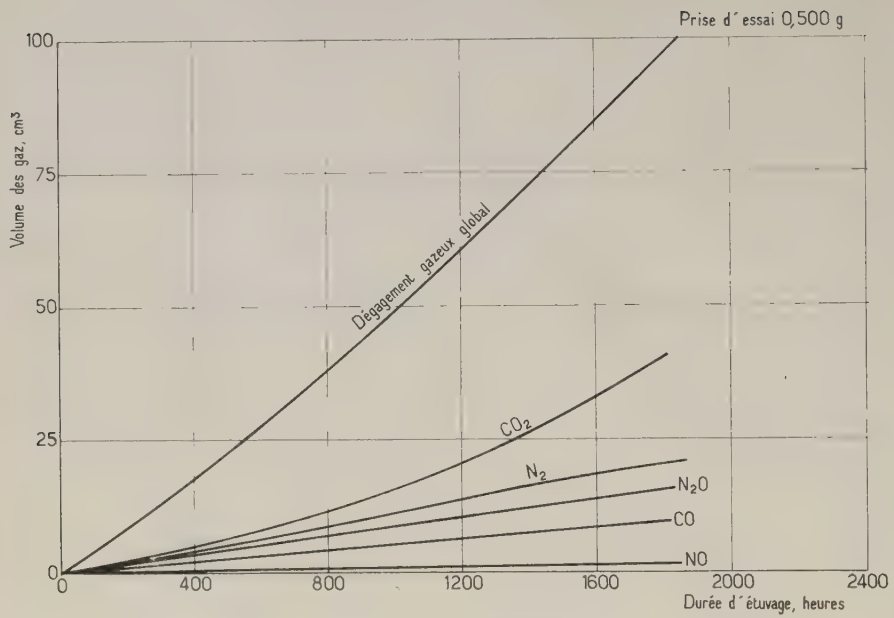


Diagramme 32

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C de dinitrate de butanediol 1-4

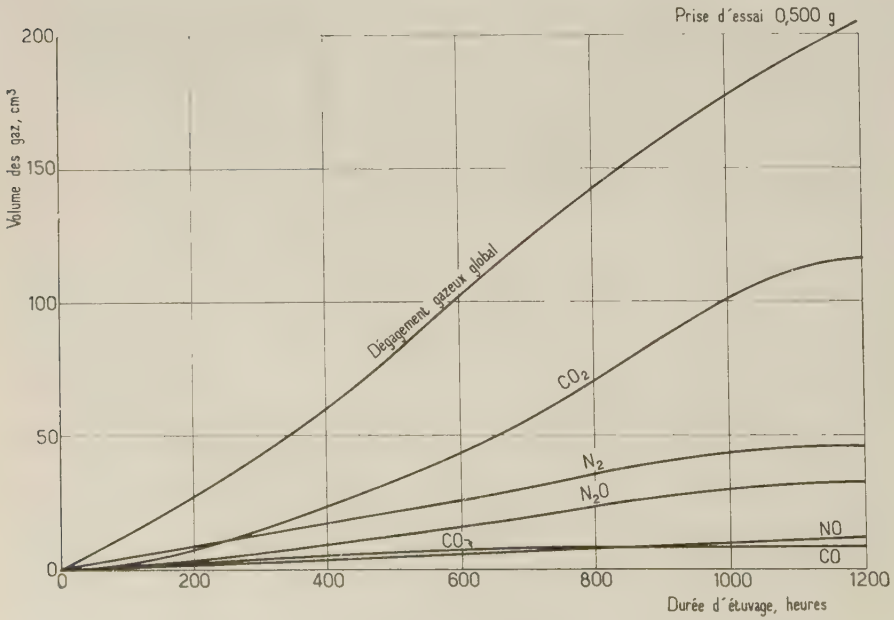


Diagramme 33

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C de dinitrate de propanediol 1-2

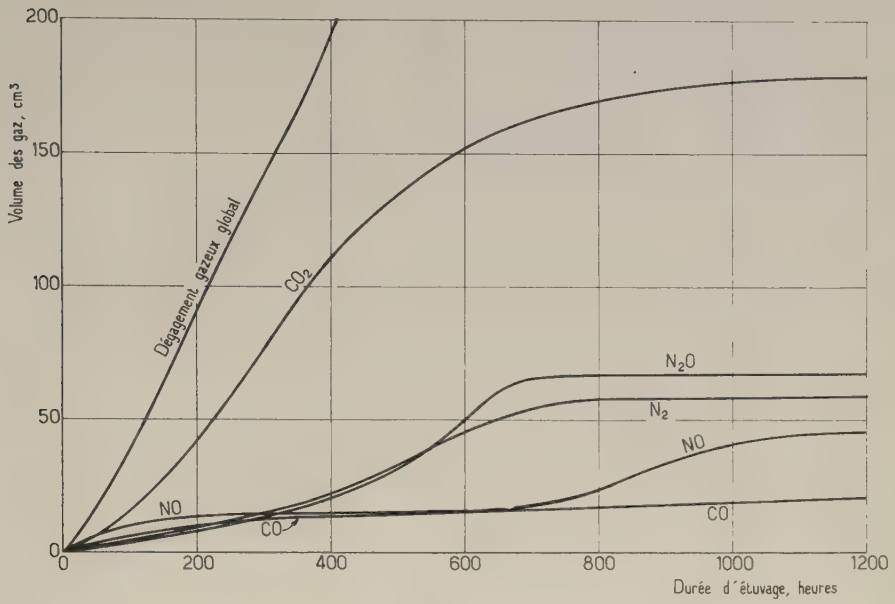


Diagramme 34

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C de trinitrate de butanetriol 1-2-4

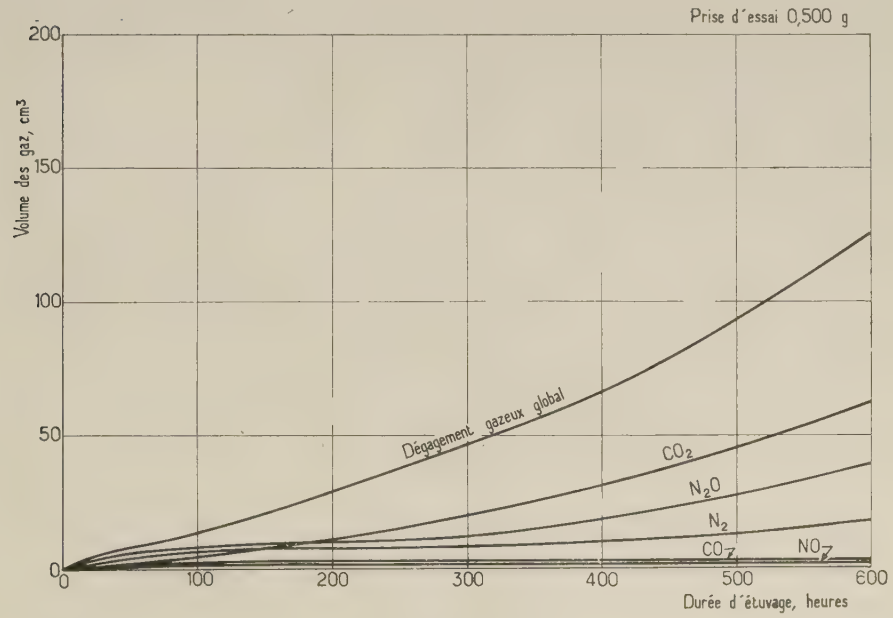


Diagramme 35

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110° C de dinitrate de diéthylèneglycol

très importante à beaucoup d'égard. Elle est semblable à celle que nous avons faite au chapitre IV-2-4-2 : en aucun cas nous n'avons observé la présence de peroxyde d'azote NO_2. Celui-ci n'est donc jamais un produit de décomposition primaire des esters nitriques de ce type.

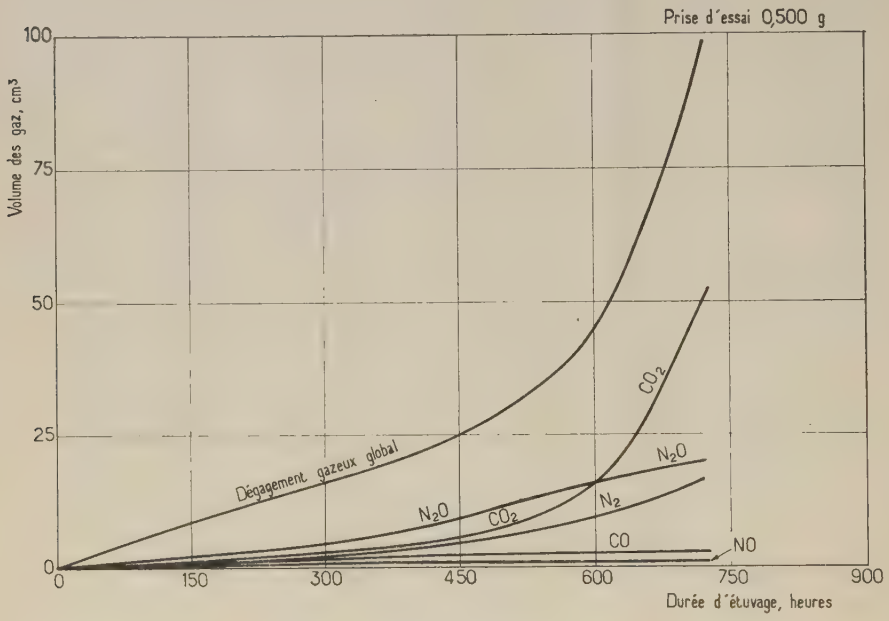


Diagramme 36

Gaz dégagés par chauffage sous vide à 110 °C de dinitrate de triéthylèneglycol

Deuxième constatation, encore analogue à une constatation faite au chapitre IV-2-4-2; en fin de décomposition le gaz dont le volume est le plus grand dans le mélange analysé est le gaz carbonique. Cependant ce n'est pas toujours vrai au cours de l'évolution de la décomposition, et si pour la nitroglycérine les premières heures d'étuvage sont marquées par un dégagement prépondérant de bioxyde d'azote NO, pour d'autres esters nitriques ce peut être l'azote ou le protoxyde N_2O qui prennent le pas pendant des périodes plus ou moins longues.

Pour les huit esters nitriques essayés dans cette partie de l'étude, les mélanges gazeux sont en tout cas assez différents, indiquant des mécanismes dont on peut indiquer la tendance de façon nette.

1° Il n'y a formation de bioxyde d'azote NO de façon importante que lorsqu'il y a une fonction ester nitrique provenant d'un alcool secondaire. Si celle-ci n'existe pas il n'y a d'autant moins de NO que les chaînes sont plus longues. Cet écartement des groupes nitrés joue aussi dans le cas des nitrates d'alcool secondaire. La formation de cet oxyde d'azote semble être le fruit d'une oxydation des éléments azote par l'oxygène libéré par les groupes très voisins surtout quand l'un au moins d'entre eux provient d'un ester secondaire.

Il y a lieu de constater aussi que lorsque le taux de NO dans les gaz dégagés devient plus faible, la décomposition de l'ester nitrique devient pratiquement

linéaire. La bioxyde d'azote aurait donc un certain effet d'auto-accélération par lui-même, sans qu'il soit nécessaire que l'oxygène de l'air l'ait transformé en peroxyde, dont on connaît les vertus auto-accélératrices.

2° La formation d'oxyde de carbone n'est jamais très importante; le carbone est oxydé jusqu'au maximum, c'est-à-dire en gaz carbonique. Parallèlement une forte proportion de la chaîne —ONO_2 est réduite jusqu'à l'azote élément. Cependant au fur et à mesure que la distance entre les esters nitriques augmente, la réduction est moins complète et on note davantage de protoxyde d'azote N_2O. Il y a même prépondérance de ce dernier sur l'azote en ce qui concerne les dinitrates de di et de triéthylèneglycol, et même sur le gaz carbonique au début de la décomposition.

TABLEAU XVIII

Proportions des divers gaz dégagés par chauffage sous vide des esters nitriques après 1.200 *heures*

	Échantillon	CO	CO_2	N_2	N_2O	NO
		%	%	%	%	%
CH_2ONO_2–$CHONO_2$–CH_2ONO_2.	Nitroglycérine	4,1	64,0	16,2	6,1	9,2
CH_2ONO_2–CH_2ONO_2 . .	Dinitrate de glycol. . .	5,5	43,5	32,0	9,8	2,8
CH_2ONO_2–CH_2–CH_2ONO_2.	Dinitrate de propanediol 1-3.	4,4	44,0	36,1	14,3	1,1
CH_2ONO_2–CH_2–CH_2–CH_2ONO_2.	Dinitrate de butanediol 1-4.	12,5	39,5	26,0	21,2	0,9
CH_2ONO_2–CH ONO_2–CH_3.	Dinitrate de propanediol 1-2.	2,9	68,7	14,6	12,4	3,5
CH_2ONO_2–CH ONO_2–CH_2–CH_2ONO_2.	Trinitrate de butanetriol 1-2-4.	4,7	51,9	14,3	17,4	11,7
CH_2ONO_2–CH_2–O–CH_2–CH_2ONO_2.	Dinitrate de diéthylène glycol.	7,9	46,5	20,8	23,8	1,0
CH_2ONO_2–CH_2–O–CH_2–CH_2–O–CH_2–CH_2ONO_2.	Dinitrate de triéthylène glycol.	4,7	56,8	14,8	22,5	1,2

3° L'analyse des gaz dégagés par le dinitrate de butanediol 1-4 fait apparaître un élément supplémentaire, qui ne figure pas dans le diagramme considéré (n° 32); il s'agit d'un hydrocarbure, en quantité non négligeable, que nous n'avons pas pu identifier avec certitude jusqu'à présent, mais qui semble être de l'éthane ou de l'éthène. L'allongement de la chaîne se traduit donc par un craquage de la molécule. C'est cette formation d'un hydrocarbure, absent pour tous les autres esters étudiés ici, qui explique probablement que le volume gazeux global dégagé par le dinitrate de butanediol 1-4 soit plus élevé que celui produit par étuvage sous vide du dinitrate de propanediol 1-3, comme on le voit sur le diagramme 29. Nous nous proposons d'étudier plus en détail ce phénoméne en étuvant des esters à plus longue chaîne encore, comme le dinitrate d'hexanediol 1-6.

IV-3-3-3. Analyse des résidus. — Nous ne possédons pas encore de résultats absolument certains pour l'analyse des résidus de décomposition des esters nitriques étudiés. Les analyses par spectrographie infra-rouge montrent de façon formelle la disparition totale des fonctions nitrates en fin de décomposition. Dans le cas des esters autres que les dinitrates de diéthylèneglycol ou de triéthylèneglycol, il semble bien que le résidu comprend une proportion très importante d'un acide carboxylique, probablement d'acide formique, ou de formol polymérisé. Dans le cas de la nitroglycérine il y a une quasi-certitude que le formol polymérisé $(HCHO)^n$ est le seul constituant du résidu. Mais l'analyse de ce dernier est rendue très difficile par le très faible volume de la prise d'essai. Nous tenterons de la reprendre par chromatographie liquide-solide.

IV-3-3-4. Essai d'interprétation du mécanisme de la décomposition. — Les résultats que nous venons de présenter indiquent nettement l'influence considérable de l'encombrement de la molécule, de la position des chaînons esters nitriques, de leur distance réciproque.

Il ne nous est pas possible dans ce travail de fournir des équations de réaction sûres, car il nous manque encore des résultats quantitatifs (sinon qualitatifs) pour plusieurs des constituants des mélanges en fin de décomposition. Celle-ci se complique en apparence quand la chaîne s'allonge.

Pour les premiers termes toutefois de la série des esters de diols l'équation totale pourraît être de la forme illustrée par le nitrate de glycol :

$$CH_2ONO_2—CH_2ONO_2 \longrightarrow a\,CO_2 + b\,CO + c\,N_2 + d\,N_2O + e\,NO + f\,H_2O + g\,(HCHO).$$

Cette équation est certainement la somme de réactions primaires et secondaires, mais il faut noter que si, au cours de la décomposition, les coefficients respectifs des divers éléments du membre de droite peuvent changer les uns par rapport aux autres, on trouve dès les premières heures tous les produits signalés.

Le processus des réactions paraît être voisin de celui-ci : les groupements $—ONO_2$ libèrent de l'oxygène qui vient oxyder les atomes de carbone en fournissant du gaz carbonique et de l'eau. Quand il y a un chaînon ester secondaire dans la molécule, il y a auparavant sectionnement du groupe nitrate, avec formation de bioxyde NO, et ce d'autant plus que les autres groupes oxygénés sont rapprochés. Quand cet ester secondaire n'existe pas, la coupure du chaînon se produit avec libération du protoxyde N_2O, dont l'action sur le reste de la molécule est probablement faible alors que le bioxyde NO peut avoir une action par lui-même sur les atomes présents, ce qui limite très rapidement son dégagement.

L'explication de ces phénomènes ne pourrait sans doute être trouvée que dans la considération des molécules envisagées dans l'espace. Mais à notre connaissance les différents plans dans lesquels se situent les différentes fonctions de ces esters nitriques complexes n'ont pas encore été déterminés, et nous devons nous contenter de noter les effets produits.

IV-4. Perspectives ouvertes par ces études

Les travaux que nous venons de citer constituent une approche à la connaissance du mécanisme de décomposition des esters nitriques. Ils éclairent de façon importante l'influence de la constitution même de l'ester, de sa structure, de son encombrement. Ils apportent aussi des enseignements précieux sur l'influence de divers

corps, par exemple des stabilisants, et ils permettent de mieux comprendre les résultats fournis par les épreuves classiques de mesure de la stabilité, tout en indiquant quelques facteurs, inconnus jusqu'à présent, de nouvelles épreuves qui seraient plus rationnelles.

Cependant, un grand nombre de points restent à préciser dans le cas des esters étudiés, en particulier par une amélioration des méthodes d'analyses des résidus de décomposition. Ces travaux permettent de tracer un plan d'études ultérieures destinées à vérifier certaines hypothèses faites, par exemple en augmentant encore la longueur des chaînes séparant les groupements nitrés, en introduisant un deuxième groupe ester secondaire, etc. Naturellement il sera indispensable de refaire toutes les études de décomposition citées à d'autres températures, afin de chercher une extrapolation vers les températures ordinaires. Enfin on devra analyser les gaz dégagés par des esters nitriques additionnés d'un stabilisant déterminé pour préciser le mécanisme d'action de celui-ci.

Nous n'avons pratiquement traité ici que du cas des esters nitriques relativement simples, en tout cas provenant de polyalcools aliphatiques, mais il pourrait être envisagé d'étudier des esters provenant d'alcools comportant des insaturations. Naturellement, il faudra examiner en détail la décomposition de la nitrocellulose, molécule beaucoup plus complexe, mais qui, fort heureusement, ne semble pas avoir voix prépondérante dans l'évolution des poudres à double base.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La complexité des réactions de décomposition thermique des esters nitriques et, *a fortiori*, des poudres qui en contiennent est considérable. Leur étude est une œuvre de longue haleine par le grand nombre de facteurs, qui s'interpénètrent, qu'il faut envisager. Le travail décrit ici n'apporte donc pas de réponse absolue, ni de connaissance définitive des phénomènes, mais contribue à l'identification des problèmes posés par la recherche de la stabilité de ces corps.

Par une étude aussi systématique que possible nous avons considéré quelques-uns des facteurs de la décomposition, aussi bien en ce qui concerne les esters nitriques purs que leurs mélanges avec les autres constituants classiques des poudres. Notre but a toujours été d'obtenir des données sur les épreuves de stabilité à appliquer à ces dernières, en particulier afin de déterminer leur durée de vie utile ou leur durée de vie résiduelle.

Nous avons plus particulièrement obtenu des résultats importants sur les points suivants :

1° Nous avons porté un certain nombre de méthodes d'analyse de constituants de poudres à un degré de précision non atteint jusqu'à présent, nécessaire pour suivre avec certitude l'évolution de ces corps au cours de la décomposition de la poudre. Nous avons également mis au point des procédés d'analyse de produits formés au cours de cette décomposition, en particulier des dérivés de certains stabilisants, et des divers gaz engendrés. Dans ce dernier cas nous avons fait appel aux techniques de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse, ce qui nous a permis, après une mise au point délicate et soignée, une analyse qualitative et quantitative précise, fournissant des renseignements jusqu'ici inconnus.

2° En ce qui concerne les poudres elles-mêmes, nous avons pu formuler les coefficients de température à appliquer à certaines compositions, permettant ainsi d'extrapoler aux températures ordinaires les résultats d'évolution constatés aux températures relativement élevées des épreuves. Ceci donne une valeur de la durée de vie utile de ces poudres à condition de prendre une marge de sécurité nécessitée par le fait que nous montrons qu'il existe des changements de mécanisme et de vitesses de réaction à certaines températures. Nous avons traduit ces mécanismes par des valeurs « d'énergie d'activation apparente », qui sont voisines des valeurs citées par divers auteurs utilisant des moyens d'investigation plus ou moins différents.

3° Toujours étudiant les poudres elles-mêmes nous avons pu formuler un jugement sur la validité de quelques-unes des épreuves de mesure de la stabilité actuellement utilisées, ou en préconiser d'autres. Ainsi nous rejetons l'épreuve au papier au violet de méthyle (en fournissant une explication rationnelle de sa carence),

tandis que nous démontrons la valeur de l'épreuve de mesure du taux de stabilisant résiduel et de l'épreuve de mesure de l'évolution gazeuse par chauffage sous vide. D'ailleurs les études effectuées ici ouvrent la voie vers d'autres épreuves mieux adaptées encore au déroulement réel des phénomènes constatés.

4° Au moyen d'un appareillage et d'une méthode très simples, nous avons suivi la décomposition thermique de la nitroglycérine et de certains de ses mélanges avec des constituants des poudres. Nous en avons tiré de précieux enseignements sur le pouvoir stabilisant de ces produits et sur les mécanismes de stabilisation.

5° Par les mêmes procédés nous avons effectué une première série de mesures sur l'évolution thermique d'esters nitriques plus ou moins complexes, tous provenant de diols ou de triols à chaîne droite. Il en est découlé plusieurs enseignements particulièrement importants, peu ou pas obtenus jusqu'à ce jour. C'est ainsi que nous avons noté que le peroxyde d'azote n'est jamais un produit primaire de décomposition de tels esters nitriques, mais qu'il ne se forme que par la réaction de l'oxyde nitrique avec l'air ambiant. Par contre, nous avons mis en évidence le pouvoir autocatalytique de cet oxyde azotique par lui-même. L'importance de ceci est accentuée par les phénomènes que nous avons constatés de formation plus ou moins marquée des divers oxydes d'azote suivant les positions stériques des fonctions esters nitriques, et suivant que la fonction alcool initiale est primaire ou secondaire.

Nous n'avons pas pu dans cette première série d'essais définir exactement les mécanismes que nous décrivons ainsi, mais nous suggérons un programme étendu, à l'aide des mêmes procédés, dont nous démontrons la validité, pour approcher davantage encore de la solution du problème posé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Addison (W. E.) et Barrer (R. M.). — *J. Chem. Soc.*, 757 (1955).
(2) Alexandrovith cité par Andreev, p. 69 (trad. française).
(3) Andreev (K. K.). — Les substances explosives. Edité par Gassoudarstvennaie Energuetit Cheskaie Izdatelstba, Moscou, 1957 (U.R.S.S.). Traduit par Morvan, Imprimerie nationale, Paris, 1959.
(4) Apine (A. I. A.), Todesse (O. M.) et Khariton (G. B.). — *J. F. Kh.*, **8,** 866 (1936).
(5) Becker (W. W.). — *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed. 5, **152** (1933).
(6) Boyars (C.). — *A.R.S. Journal,* **29,** 148 (1959).
(7) Cotte (J.) et Kahane (E.). — *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **4,** 548 (1946).
(8) Dalbert (R.). — *Mém. Poudres,* **30,** 320 (1948).
(9) Devarda (A.). — *Chem. Zeitung,* **16,** 1952 (1892).
(10) Fischer (K.). — *Angew. Chemie,* **48,** 394 (1935).
(11) Fleury (G.) et Liogier (H.). — *Mém. Poudres,* **30,** 223 (1948).
(12) Friedel (R. A.), Sharkey (A. G. jr) et Schultz (J. L.) — *Anal. Chem.*, **31,** 1128 (1959).
(13) Gelernter (G.), Browning (L. C.), Harris (S. R.) et Mason (C. M.). — *J. Phys. Chem.*, **60,** 1260 (1956).
(14) Glaskov (A. P.) — Cité par Andreev, p. 73 (trad. française).
(15) Goujon (I.). — *Mém. Art. Fse,* **8,** 837 (1929).
(16) Grodzinski (J.). — *Anal. Chem.*, **29,** 150 (1957).
(17) Gross (W. H.). — Explosivstoffe, **7,** 45 (1959).
(18) Kavanagh (P.). — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **8,** 397 (1936).
(19) Knecht (E.) et Hibbert (E.). — New Reduction methods in volumetric analysis, 2e éd., 1925.
(20) Kolthoff (I. M.) Sandell (E. B.) et Moskowitz (B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **55,** 1454 (1933).
(21) Krastins (G.). — Thèse, University of Connecticut (1957).
(22) Lacroix (Y.) et Mars (J.). — *Mém. Poudres,* **39,** 227 (1957).
(23) Lécorché (H.) et Jovinet (P.). — *Mém. Poudres,* **23,** 147 (1928).
(24) Lesauskis.— *Mém. Art. Fse,* XIV, n° 54, 497 (1935).
(25) Lévy (G. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **76,** 3254-3790 (1954).
(26) Pollard (F. H.), Pedler (A. E.) et Hardy. — *Nature,* **20,** 979 (1954).
(27) Loukine (A. I. A.). — *J.F. Kh,* **3,** 406 (1932).
(28) Maourine (N. D.). — Thèse M. Kh. T.I. Mendeleev (1951).
(29) Martin (A. J. P.) et Synge (R. L. M.). — *Biochem. J.*, **35,** 1358 (1491).
(30) Marvillet (Lise). — *Mém. Poudres,* **40,** 277 (1958); **42,** 247 (1960).
(31) Mittasch (A.). — *Z. Angew. Chemie,* **16,** 929 (1903).
(32) Mitchell (J. jr) et Smith (D. M.). — Aquametry, *Interscience Publishers* (1948).
(33) Muraour (H.). — *Mem. Poudres,* **23,** 250 (1928).
(34) Parpaillon (M.). — *Mém. Poudres,* **34,** 419 (1952).
(35) Pauling (L.). — Rapports O.S.R.D. n° 5965 du 29 novembre 1945 et n° 5967 du 30 octobre 1945.
(36) Phillips (L.). — Nature, **160,** 753 (1947).
(37) Pierson (R. H.) et Julian (E. C.). — *Anal. Chem.*, **31,** 589 (1959).
(38) Robertson (R.). — *J. Chem. Soc.*, **95,** 1241 (1909).
(39) Roguinski (S. Z.). — *Sow. Phys.*, **1,** 663 (1932).
(40) Roguinski (S. Z.) et Sapojnikow (L. M.). — *J.F. Kh.*, **2,** 80 (1931).
(41) Samsonov (B. S.). — Cité par Andreev, p. 79, 80 et 82 (trad. française).
(42) Shafizadeh (F.) et Wolfrom (M. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **80,** 1675 (1958).
(43) Schmidt (A. A.). — Cité par Andreev, p. 81 (trad. française).
(44) Schroeder (W. A.) et al. — *Ind. Eng. Chem.*, **41,** 2818 (1949); **42,** 539 (1950).
(45) Shaefer (W. E.) et Becker (W. W.). — *Anal. Chem.*, **25,** 1226 (1953).
(46) Sternglanz (P. D.), Thompson (R. C.) et Savell (W. L.). — *Anal. Chem.*, **21,** 1111 (1953).
(47) Svetlov (B. S.). — *C. R. scientif. des Ecoles sup., Chimie U.R.S.S.*, n° 3, p. 422 (1958).

(48) Swann (M. H.). — *Anal. Chem.*, 21-1448,1949.
(49) Vennin (L.)., Burlot (E.) et Lécorché (H.). — *Les Poudres et Explosifs*, Librairie Polytechn., Paris, 1932, p. 1.
(50) Watanabe (S.). — *J. Soc. Chem. Ind.. Japan*, **45**, 663, 666 (1942); **46**, 503, 505 (1943); **47**, 57, 223, 776 (1944); **58**, 145 (1955).
(51) Wilcox (O. W.). — *Z. für das Gesamte Schiess-und Sprengst.*, **3**, 246 (1908).
(52) Will (W.). — *Z. Angew. Chemie.*, **14**, 774 (1901).
(53) Wolfrom (M. D.), Chaney (A.) et Mc Wain (P.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 946 (1958).
(54) Wolfrom (M. L.), Frazer (J. H.), Kuler (L. P.) et al. — *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6573 (1955); **78**, 4695 (1956).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

DIFFRACTION DES NEUTRONS

Vu et approuvé :

Paris, le 28 novembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

IMPRIMERIE NATIONALE. — J. P. 239255.